Synthese und Eigenschaften überbrückter, eindimensional polymerisierter Phthalocyaninatochrom(II)/(III)- und -mangan(III)-Verbindungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Armin R. Datz
aus Sigmaringen

1985

Synthese und Eigenschaften überbrückter, eindimensional polymerisierter Phthalocyaninatochrom(II)/(III)- und -mangan(III)-Verbindungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Armin R. Datz
aus Sigmaringen

1985

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 1985

Dekan	: Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter	: Prof. Dr. M. Hanack
2. Berichterstatter	: Prof. Dr. E. Bayer

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack angefertigt, dem ich für seine Unterstützung und sein Interesse danke.

Meinen Eltern,
Birgit, Matthias und
Susanne

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretischer Teil	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	3
1.3	Klassifizierung organischer Leiter	7
1.4	Eindimensionale Leiter auf Phthalocyaninbasis	7
1.5	Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters	20
1.5.1	Experimentelle Realisierung des Konzepts	25
2.	Phthalocyanine	30
2.1	Darstellung	31
2.2	Struktur	33
2.3	Chemische und physikalische Eigenschaften	35
3.	Aufgabenstellung	37
4.	Ergebnisse	41
4.1.2	Synthese und Eigenschaften von Phthalocyaninato-chrom(II)- und -mangan(II)-Addukten mit Pyrazin, Pyridin, Pyridin-D_5 und Piperidin	48
4.1.2.1	Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse der Komplexe 16 und 17	50
4.1.2.2	Massenspektroskopie	54
4.1.2.3	IR- und FIR-Spektroskopie	54
4.1.2.4	UV/VIS-Spektroskopie	62
4.1.3	Versuche zur Darstellung von Polymeren der Zusammensetzung $[PcCr(pyz)]_n$(18) bzw. $[PcCr(pyz)]_n$ (19)	64
4.2	Cyanidhaltige Chrom- und Manganverbindungen	65
4.2.1	Einleitung	65

4.2.2 Cyanidhaltige Manganverbindungen 66
4.2.2.1 Vorbemerkungen 66
4.2.2.2 Synthese und Eigenschaften von Natrium- und Kalium[dicyano(phthalocyaninato)]-mangan(III) (28a,b) 67
4.2.2.3 Darstellung und Eigenschaften von μ-Cyano(phthalocyaninato)mangan(III) (21) 74
4.2.3 Cyanidhaltige Chromverbindungen 79
4.2.3.1 Vorbemerkungen 79
4.2.3.2 Synthese und Eigenschaften der Komplexe Kalium-[cyano(ethanol)(phthalocyaninato)]chrom(II) (31b) und Natrium- bzw. Kalium[dicyano(phthalocyaninato)]chrom(III) (32a,b) 80
4.2.3.3 Spektroskopische Untersuchungen an den Komplexen 31 und 32 81
4.2.3.4 Darstellung und Eigenschaften von μ-Cyano-(phthalocyaninato)chrom(II) (33)- und -chrom(III) (20) 86
4.2.4 Dotierungsversuche von $[PcCrCN]_n$ und $[PcMnCN]_n$ ... 92
4.3 Gemischt-metallische Verbindungen der Zusammensetzung $[Pc(M_1,M_2)CN]_n$ [M_1,M_2 = Cr,Mn (22) und Co,Mn(23)] 93
4.3.1 Vorbemerkungen 93
4.3.2 Darstellung und Eigenschaften der Komplexe 22 und 23 94
4.3.3 Untersuchungen an 22 und 23 96
4.4 Rhodanidhaltige Verbindungen 101
4.4.1 Vorbemerkungen..... 101

4.4.2 Umsetzungen von PcMn, PcCr, PcMnCl und $PcCrCl_2$ mit KSCN 103
4.5 Azidhaltigen Chrom- und Manganverbindungen 106
4.5.1 Vorbemerkungen 106
4.5.2 Darstellung und Eigenschaften von Acetato(phthalocyaninato)chrom(III) und -mangan(III) Essigsäure (35 und 34) 108
4.5.3 Synthese und Eigenschaften von Azido(phthalocyaninato)chrom(III)- und mangan(III) (24 und 25) 114
5. Leitfähigkeitsmessungen 118
5.1 Vorbemerkungen 118
5.2 Meßmethodik 118
5.3 Meßergebnisse 120
6. Zusammenfassung 126
7. Experimenteller Teil 129
7.1 Vorbemerkungen..... 129
7.2 Ausgangsverbindungen 131
7.3 Synthesen zum Phthalocyaninatomangan-System 132
7.4 Synthesen zum Phthalocyaninatochrom-System 142
7.5 Gemischt-metallische Komplexe..... 150
8 Literatur und Anmerkungen..... 151

Abkürzungen:

bpy	4,4'-Bipyridin
dib	1,4-Diisocyanobenzol
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
Hp	Hemiporphyrazinato
L	Ligand
M	Metall
Δ m	Massenverlust
NMP^+	N-Methylphenazinium
OAc	Acetato
OEP	Oktaethylporphyrinato
Pc	Phthalocyaninato
P	Porphinato
py	Pyridin
py-D_5	Pentadeuteropyridin
pyz	Pyrazin
S	Siemens = reziproke Ohm
T	Temperatur
TAP	Tetraazaporphyrinato
TBP	Tetrabenzoporphyrinato
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan
TAA	Dihydrodibenzo[b.i.][1.4.8.11]tetraaza-tetradecinato
TMTAA	Tetradihydrodibenzo[b.i.][1.4.8.11]tetra-azatetradecinato
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran

TMTSF	Tetramethyltetraselenafulvalen
TPP	5,10,15,20-Tetraphenylporphinato
TsPc	Tetrasulfophthalocyaninato
TTP	Tetra(p-tolyl)porphinato
TTF	Tetrathiafulvalen
tz	1,2,4,5-Tetrazin (s-Tetrazin)

1 Theoretischer Teil

1.1 Einleitung

Die herausragenden Eigenschaften von Polymeren, wie Plastizität, geringes Gewicht, einfache Formgebung und niedrige Herstellungskosten führten zu einer starken Expansion des Kunstoffmarktes. So können heute schon in vielen Anwendungsbereichen Metalle durch Kunststoffe ersetzt werden. Die meisten makromolekularen Verbindungen besitzen im Vergleich zu den Metallen nur sehr geringe elektrische Leitfähigkeiten. Leitende plastische Polymere wären von großem wirtschaftlichen, theoretischen und technischen Interesse[1)]. Dieses interdisziplinäre Forschungsgebiet wurde deshalb in letzter Zeit von vielen Physikern und Chemikern intensiv bearbeitet.

Zahlreiche Versuche "organische Metalle" auf der Basis von Polymeren mit ausgedehnten π-Elektronensystemen zu synthetisieren schlugen fehl, und lieferten bestenfalls Halbleiter[1-3)]. Auch die Erzeugung von Ladungsträger durch Lichtenergie führte nur zu einem geringen Anstieg der Leitfähigkeit[3)].

W.A. Little stellte im Jahre 1964 das Modell eines Supraleiters bei Zimmertemperatur vor[4)]. Eine lineare Kette mit konjugierten Doppelbindungen und leicht polarisierbaren Farbstoffmolekülen als Seitengruppen stellt den Leitungsweg für delokalisierte Elektronen dar. Little's Konzept inspirierte viele Chemiker, solche Strukturen zu synthetisieren. Das wachsende Interesse auf diesem Gebiet ist in einer großen Anzahl von Monographien[5-11)], Übersichtsartikeln[1-3,11-45)] Konferenzberich-

ten[46-53] und einer zu diesem Themenkreis neu herausgegebenen Zeitschrift[54] zusammengefaßt.

Der erste größere Erfolg auf dem Gebiet der organischen Leiter war die Entdeckung von Radikalkationensalzen des Elektronenakzeptors Tetracyanochinodimethan (TCNQ)[55,56]. Bei einigen Verbindungen mit TCNQ wurden Raumtemperaturleitfähigkeiten bis zu 10^{+2} $S \cdot cm^{-1}$ gefunden (NMP/TCNQ)[57] (siehe Liste der Abkürzungen S. IV). F. Wudl berichtete im Jahre 1972 über die hohe elektrische Leitfähigkeit von Tetrathiofulvalenchlorid (TTFCl)[58]. Ein Jahr später wurde das erste organische Metall TTF/TCNQ synthetisiert, welches bei Raumtemperatur eine Einkristalleitfähigkeit von bis zu 10^3 $S \cdot cm^{-1}$ besitzt[59,60].

Der vorläufige Höhepunkt dieser umfangreichen Forschungen wurde 1980 mit der Veröffentlichung des ersten organischen Tieftemperatursupraleiters $(TMTSF)_2PF_6$ erreicht[36,61]. Inzwischen sind auch eine Reihe anderer TMTSF-Salze mit Supraleitfähigkeit gefunden worden[36].

Die bisherigen Ergebnisse auf dem Gebiet der organischen Leiter führten zu einem besseren Verständnis der theoretischen und praktischen Zusammenhänge z.B. zwischen Struktur und Leitfähigkeit synthetischer Metalle und Halbleiter. Trotzdem bleiben noch wichtige Fragen zu diesem Thema offen.

1.2. Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern

Die Leitfähigkeitsskala organischer Polymere erstreckt sich über den Bereich der Isolatoren (σ_{RT} = 10^{-20}-10^{-10} S·cm^{-1}), Halbleiter (10^{-10}-10^{2} S cm^{-1}), Leiter (10^{2}-10^{6} S·cm^{-1}) und der Supraleiter (Abb. 1).

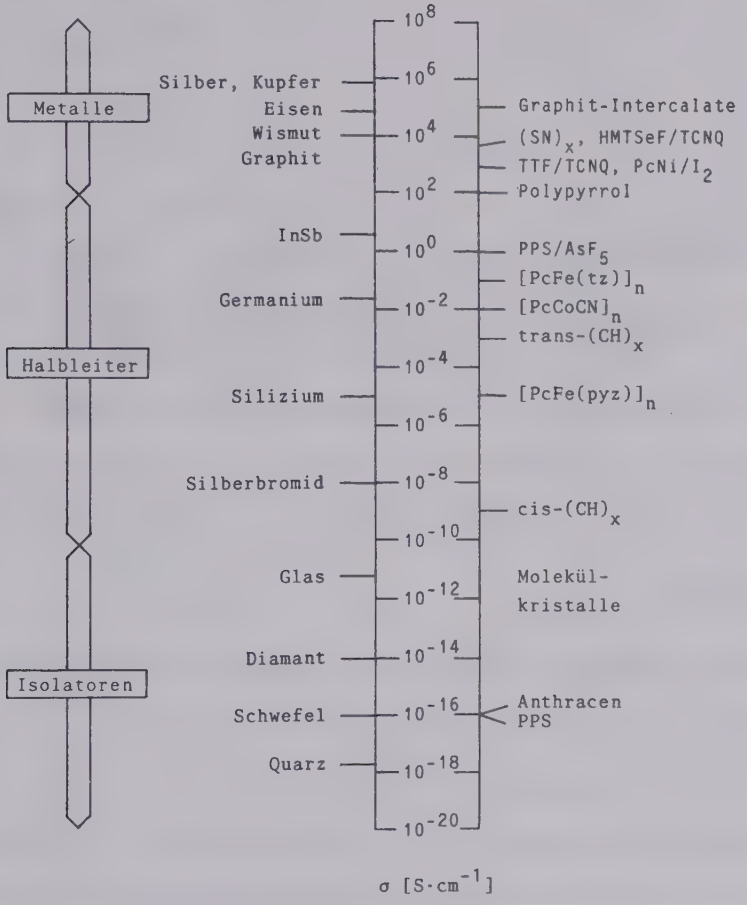


Abb. 1: Elektrische Leitfähigkeit ausgewählter Materialien bei Raumtemperatur.

Die Dunkelleitfähigkeit (σ) hängt ab von der Anzahl der Ladungsträger (n) ihrer elektrischen Ladung (e) und der Beweglichkeit (μ) entsprechend der Gleichung:

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu$$

Die Konzentration der "freien" Ladungsträger bei Halbleitern und Isolatoren steigt mit zunehmender Temperatur nach einer Boltzmann-Verteilung. Bei Metallen ist die Zahl der Ladungsträger konstant, die Elektronen werden jedoch durch die thermischen Dichteschwankungen des Gitters gestreut, d.h. mit steigender Temperatur nimmt ihre Beweglichkeit und damit die Leitfähigkeit ab.

Zur Erklärung von unterschiedlichen Leitfähigkeitsphänomene wird in der Festkörperphysik das Bändermodell[62)] herangezogen. Bei Metallen bewegen sich die nahezu freien Elektronen in einem periodischen Potential, welches durch die Gitteratome zustande kommt. Durch die Wechselwirkung der Atomorbitale verbreitern sich die diskreten Energieniveaus der einzelnen Atome zu Energiebändern.

Wenn die Elektronen stärker mit den Atomrümpfen wechselwirken, wird die Wellenfunktion der Molekülorbitale besser durch die Linearkombination der Atomorbitale beschrieben. Dieses Modell auf den Molekülkristall angewendet wird als "tight binding theorie"[62)] bezeichnet, die als Ergebnis wieder Energiebänder liefert. Bei einer Annäherung der isolierten Moleküle überlappen ihre Orbitale und die diskreten Energieniveaus bilden Kristallbänder. Jeder Zustand kann mit je zwei Elektronen besetzt werden. Die Breite dieser Bänder hängt direkt von der

Größe dieser Überlappung ab.

Das oberste, vollbesetzte Band wird als Valenzband, das unterste nicht oder nur teilweise gefüllte Band als das Leitfähigkeitsband bezeichnet (vergl. Abb. 2). Beide Energiebänder sind durch eine Energielücke (gap) voneinander getrennt. In dem nur teilweise gefüllten Leitfähigkeitsband der Metalle sind die Elektronen frei beweglich. Metalle sind deshalb gute Leiter.

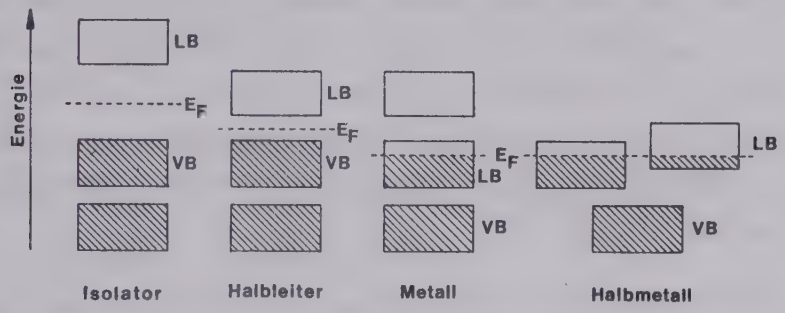


Abb. 2: Energiebändermodell zu Erklärung des elektrischen Verhaltens von Festkörpern.

Halbleiter und Isolatoren weisen eine Energielücke zwischen dem vollen Valenzband (bei T = 0 K) und leerem Leitfähigkeitsband auf. Ist diese Lücke nicht zu groß (0,2-2,5 eV[57]), so können durch thermische Anregung "freie" Elektronen in das leere Leitfähigkeitsband gelangen, und man bezeichnet diese Substanz als Halbleiter. Isolatoren besitzen im Vergleich zu den Halbleitern ein größeres gap (5 eV) das durch thermische Anregung nicht mehr überwunden werden kann.

Als Halbmetalle bezeichnet man Festkörper die formal vollständig besetzte, oder leere Bänder aufweisen. Aufgrund der Überlappung des leeren mit dem besetzten Band bilden sich jedoch teilweise gefüllte Bänder. Diese Materialien zeigen eine metallische Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit.
Durch Einbau von Fremdatomen in Isolatoren und Halbleiter werden zwischen Valenzband und Leitfähigkeitsband diskrete Energieniveaus erzeugt, die entweder Elektronen aufnehmen (p-Dotierung oder Elektronen abgeben können (n-Dotierung). Bei einer p-Dotierung wirken die Elektronenlöcher als Ladungsträger. Beispiele für Elektronenakzeptoren sind z.B. Halogene, AsF_5 oder bestimmte organische Oxidationsmittel. Für eine n-Dotierung eignen sich Reduktionsmittel wie z.B. Alkalimetalle oder TTF verwendet.

Das Bändermodell setzt voraus, daß sich alle Elektronen unabhängig voneinander in einem perfekten Kristallgitter bewegen. Große Gitterabstände sowie Fehlstellen und Kettenabbrüche schränken die Beweglichkeit der Ladungsträger ein[18]. Unterschiedliche Gitterabstände bzw. Anordnungen der Moleküle in den drei Raumrichtungen bewirken eine ausgeprägte Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit. Zur Beschreibung der Leitfähigkeit im Molekülkristall wurden deshalb weitere Mechanismen[5,7,18] diskutiert. Demnach kann ein angeregtes Elektron durch den Potentialwall in ein benachbartes Molekül gelangen (Tunnelmechanismus). In Festkörpern mit größeren intermolekularen Barrieren gelangen die Elektronen von einem Molekül zum anderen durch überspringen der Potentialbarriere (Hopping).

1.3 Klassifizierung und Beispiele organischer Leiter.

Eine Einteilung organischer Leiter nach der Temperaturabhängigkeit ihrer elektrischen Leitfähigkeit orientiert sich hauptsächlich nach theoretischen Gesichtspunkten[30]. Für den präparativ arbeitenden Chemiker erscheint eine Einteilung nach strukturiellen Kriterien zweckmäßiger[13,18,30]:

a) konjugierte Polyene
z.B. Polyacetylen[34,53], Polypyrrol[63], Polyparaphenylen[64].

b) Charge-Transfer Komplexe
z.B. TTF/TCNQ[27,30], $(TMTSF)_2PF_6$[36], $(TMTSF)_2H_2F_3$[65].

c) Metallorganische Verbindungen
z.B. $PcNiI_{1,0}$[66], PcPb (monoklin)[67], $[PcSiOI_y]_n$[68].

e) Anorganische Verbindungen
z.B. $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3}\cdot 2,6\ H_2O$[69], $(SN)_x$[70].

Auf eine Diskussion und weiterer Beispiele der einzelnen Verbindungsklassen soll ans dieser Stelle verzichtet werden. Diese werden in zahlreichen Übersichtsartikeln ausführlich behandelt[1,2,35,71].

1.4 Eindimensionale Leiter auf Phthalocyaninbasis.

Die ersten grundlegenden Arbeiten über die Halbleitereigenschaften von Phthalocyaninen wurden von Wartanjan[71] und Eley [72] durchgeführt. Inzwischen hat sich diese Substanzklasse zu einem wichtigen Untersuchungsobjekt in der Festkörperphysik entwickelt. Die teilweise stark differierenden Leitfähigkeits-

Tab. 1: Aktivierungsenergien (E_a) und elektrische Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur (σ_{RT}) von Phthalocyaninatometallen.

	Einkristall			Pulver		
Verbindung	σ_{RT} [S·cm^{-1}]	E_a [eV]	Ref.	σ_{RT} [S·cm^{-1}]	E_a [eV]	Ref.
ß-PcH_2	$1 \cdot 10^{-15}$	1,77	5	10^{-11}-10^{-16}	1,85	5
ß-PcMn	$3 \cdot 10^{-7}$	0,71	5	$2 \cdot 10^{-7}$	0,73	76
ß-PcFe	$3 \cdot 10^{-10}$		5	$8 \cdot 10^{-8}$	0,7	76
ß-PcCo	$3 \cdot 10^{-10}$	1,60	5	$1 \cdot 10^{-12}$	1,4	76
ß-PcNi	$2 \cdot 10^{-11}$	1,60	5	$1 \cdot 10^{-16}$	1,9	76
ß-PcCu	$5 \cdot 10^{-13}$	1,64	5	$1 \cdot 10^{-16}$	2,1	76
ß-PcZn	$3 \cdot 10^{-10}$	1,80	5	$1 \cdot 10^{-16}$	2,1	76
PcPb (triklin)	$1 \cdot 10^{-10}$	0,83	77	$3 \cdot 10^{-12}$	0,8	78
PcPb (monoklin)	$1 \cdot 10^{-4}$		67			

daten unterschiedlicher Autoren sind hauptsächlich auf Verunreinigungen (extrinsische Leitfähigkeit) zurückzuführen. So erniedrigt sich z.B. die Aktivierungsenergie von ß-PcCu nach Adsorption von Sauerstoff von 2,0 auf 1,7 eV[5].

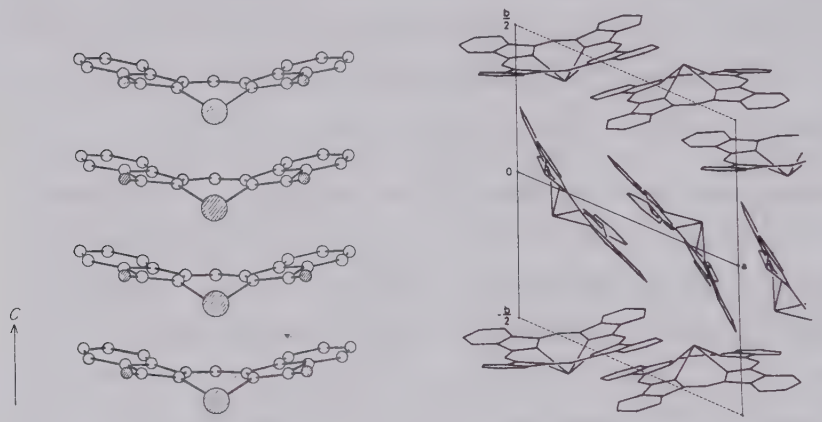
Die Aktivierungsenergie des freien Phthalocyanins wird durch den Einbau eines Metalls in den Makrozyklus kaum beeinflußt[5]. Die Leitfähigkeiten der Phthalocyanine in der ß-Modifikation liegen alle im Bereich von Halbleitern und Isolatoren.

Phthalocyanine in der α-Modifikation besitzen eine etwas höhere Raumtemperaturleitfähigkeit[73]. Eine Struktur-Leitfähigkeitsbeziehung bei Phthalocyaninen läßt sich jedoch aufgrund von Verunreinigungen, vor allem durch adsorbierten Sauerstoff nicht herstellen[74]. Die Entgasung der Proben bei den üblichen Temperaturen (300°C) führt zur Bildung der thermodynamisch stabileren ß-Modifikation[73,75].

Monoklines Phthalocyaninatoblei ist bisher das einzige bekannte Metallphthalocyanin, welches eine Struktur aufweist, bei der die Stapelachse und Molekülachse übereinstimmen (Abb. 3a). Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt besitzt das PcPb-Molekül die Form eines Federballs, dessen Trichter vom Phthalocyaninring gebildet wird und dessen Spitze das Blei-Ion darstellt[79].

Durch die lineare Anordnung der Blei-Ionen parallel zur Stapelachse sind die Pb-Pb-Abstände relativ kurz. Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen entlang der c-Achse zeigen metallisches Verhalten und einen Raumtemperaturwert von ca. 10^{-4} S·cm^{-1}[67].

In der triklinen Modifikation (Abb. 3b) sind die Phthalocyaninatobleimoleküle mit alternierender Orientierung gegeneinander versetzt. Der Pb-Pb Kontakt geht dadurch verloren und die elektrische Leitfähigkeit sinkt auf 10^{-12} S·cm^{-1} [67].



a) b)

Abb. 3: a) Stapelanordnung von PcPb (monoklin) bzw.
b) PcPb (triklin).

Mit der Synthese flächenvernetzter Phthalocyanine (Abb. 4) erhoffte man sich eine größere Delokalisation der π-Elektronen und damit eine höhere Leitfähigkeit[80]. Die Literatur zu diesen Polymeren ist in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefaßt[81-84].

Die größte Schwierigkeit bei der Darstellung dieser Polymere besteht darin, saubere und homogene Produkte zu erhalten. Die Raumtemperaturleitfähigkeiten weichen deshalb je nach Darstellungsmethode stark voneinander ab. So wurden für Poly-

phthalocyaninatokupfer Werte von 10^{-1} [80] bis 10^{-9} $S \cdot cm^{-1}$ [85] gemessen.

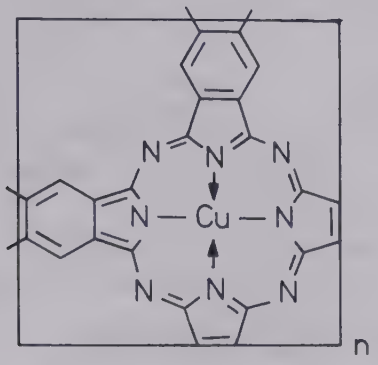


Abb. 4: Flächenpolymerisierte Metallphthalocyanine

Eine weitere Möglichkeit die Zahl der freien Ladungsträger und damit die Leitfähigkeit in Phthalocyaninen zu erhöhen ist die partielle Oxidation mit elementarem Iod. Die synthetisierten polykristallinen Verbindungen der Zusammensetzung $PcMI_y$ (M = Co, Ni, Pt, Cu, Pb; y = 0,5-3) besitzen alle eine ähnliche Raumtemperaturleitfähigkeit zwischen 0,1 und 4,2 $S \cdot cm^{-1}$ ($PcCuI_{1,71}$)[86,87]. Der Ladungstransport kommt möglicherweise durch die Überlappung der π-Orbitale zwischen den Phthalocyaninringen zustande und nicht über das Zentralmetall zustande, da auch PcH_2I_y ähnlich hohe Leitfähigkeiten aufweist[86].

Vom Iod-dotierten Phthalocyaninatonickel $PcNiI_{1,0}$ konnten Einkristalle erhalten werden[88]. Die planaren PcNi-Einheiten sind senkrecht übereinandergestapelt, mit einem Ni-Ni-Abstand von 324 pm parallel zur z-Achse. Die Phthalocyaninringe benachbar-

ter Komplexe sind alternierend jeweils um 39,5° gegeneinander verdreht. In den Hohlräumen parallel zur Stapelachse befinden sich lineare fehlgeordnete Iodketten (Abb. 5).

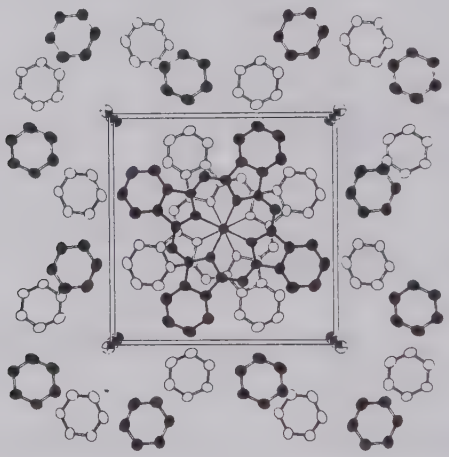


Abb. 5: Blick entlang der c-Achse (Stapelachse) auf die Elementarzelle von $PcNiI_{1,0}$.

Resonanz-Raman- und ^{129}I-Mößbauer-Untersuchungen zufolge bestehen diese Ketten aus I_3^--Ionen. Jede PcNi-Einheit ist also im Mittel nur zu einem Drittel oxidiert worden, entsprechend der Formulierung $(PcNi)^{+0,33}(I_3)^-_{0,33}$. Diese gemischt-valente Zusammensetzung ist vergleichbar mit der partiellen Elektronenübertragung bei leitfähigen Charge-Transfer-Komplexen. ESR-Untersuchungen zufolge findet die Oxidation beim PcNiI am Makrozyzlus unter Bildung eines π-Radikalkations statt[89].

Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen entlang der Stapelachse ergeben bis ca. 20 K metallisches Ver-

halten (σ_{RT} = 250-750 S cm^{-1}; $\sigma_{20\ K}$ = 2000-5000 S·cm^{-1})[90].

Die mit 2-3 Größenordnungen geringere Raumtemperaturleitfähigkeit bei polykristallinen Proben ist auf Korngrenzenwiderstände und unterschiedlich orientierte Ketten zurückzuführen. Ausserdem zeigen die temperaturabhängigen Messungen einen thermisch aktivierten Ladungstransport (Halbleiterverhalten).

TBPNiI ist mit PcNiI isostrukturiell, isoionisch und besitzt eine ähnlich hohe Raumtemperaturleitfähigkeit. Die Substitution der Aza- durch die Methin-Brücken ändert jedoch seine Elektronenstruktur. Dies zeigt sich in einem anderen Temperaturverhalten der Leitfähigkeit von TBPNi. Beide Verbindungen besitzen eine metallische Leitfähigkeitscharakteristik, beim TBPNi wird jedoch unterhalb von 100 K ein abrupter Abfall der Leitfähigkeit beobachtet, der möglicherweise einer Phasenumwandlung (Peierl's Verzerrung[19]) zuzuschreiben ist[40].

Der Ladungstransport in diesen eindimensionalen Stapelstrukturen läßt sich anhand einer einfachen Modellvorstellung beschreiben[40]. Um in der eindimensionalen Anordnung von nichtoxidierten Molekülen (closed shell) Ladungen entlang der Kette zu transportieren, muß zunächst eine Ladungstrennung erfolgen (vgl. Abb. 6a). Dies erfordert jedoch eine hohe Aktivierungsenergie. Ebenso verhält es sich bei einer vollständig oxidierten Kette (open shell) (Abb. 6b). Während des Ladungstransports werden wieder energetisch ungünstige Zustände erzeugt.

In partiell oxidierten Molekülkristallen wie z.B. PcNiI sind die Ladungsträger schon vorhanden. Die Elektronenlöcher wandern zwischen isoenergetischen Zuständen, d.h. die Ladungsträger

sind in Stapelrichung frei beweglich (Abb. 6c).

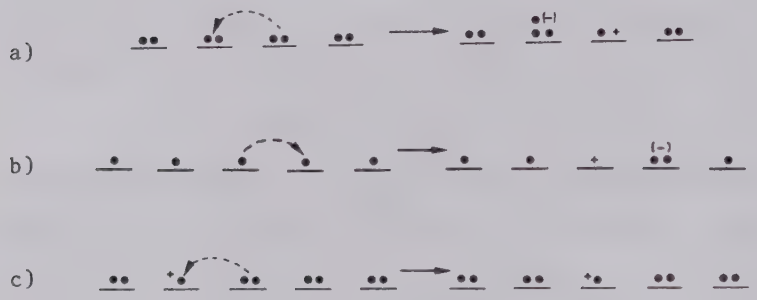


Abb. 6: Ladungstransport in eindimensionalen Molekülkristallen
a) nichtoxidierte Kette,
b) vollständig oxidierte Kette,
c) teilweise oxidierte Kette.

ESR-Untersuchungen am TBPNiI legen einen doppelt gemischtvalenten Zustand nahe, bei dem sowohl der Makrozyklus als auch das Metall oxidiert sein kann. Die Ladungträger sind in diesem Fall nicht entlang der ganzen Kette delokalisiert, sondern "hüpfen" teilweise innerhalb eines Stapels zwischen dem Liganden und dem Metall (intermolekular hopping)[40].

Nach Berechnungen von Alvarez und Canadell[91] sollte jedoch beim NiTBP ausschließlich eine Oxidation am Makrozyklus stattfinden. Durch den Austausch der vier α-N-Atome im Pc-Ring gegen C-H-Gruppen ändert sich die berechnete Energiebandstruktur im MPc nur wenig.

Rechnungen von Honeybourne[92] führen jedoch zu einem anderen Ergebnis. Demnach besitzen dotierte Tetrabenzoporphyrine im Vergleich zu dotierten Phthalocyaninen breitere (teilweise gefüllte) Valenzbänder und damit eine bessere elektrische Leitfähigkeit.

Ein großer Nachteil dieser Kolumnarstrukturen besteht darin, daß eine gezielte Synthese von Stapelstrukturen mit getrennter Donor-Akzeptoranordnung und definierten intermolekularen Abständen nicht durchführbar ist (Abb. 7a). Die Anordnung der Moleküle wird durch die schwachen, intermolekularen Wechselwirkungen wie z.B. den Van der Vaals-Kräften bestimmt und ist präparativ nicht kontrollierbar. Verwendet man z.B. bei der

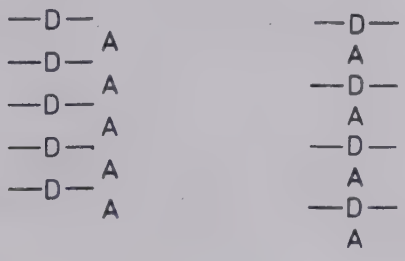


Abb. 7: Donor-Akzeptoranordnungen in Molekülkristallen
a) getrennte D-A-Stapel
b) alternierende D-A-Stapel

Cokristallisation mit PcNi oxidierenden Chinone anstatt Iod, so bildet sich nur eine einzige Stapelsorte mit alternierender Donor-Akzeptoranordung aus, welche einen Nichtleiter darstellt (Abb. 7b)[89].

Eine bessere Kontrolle der Stapelanordnung von Metallmakrozyklen läßt sich durch eine starke kovalente Verknüpfung der Metallatome M über axiale Liganden X erreichen. Die Stapelachse wird durch die M-X-M-X-Kette gebildet, der Abstand der planaren Ringe wird vom Brückenliganden bestimmt. Dieses Strukturprinzip erlaubt eine systematische Variation von Metall, Makrozyklus und dem Brückenliganden. Neben Iod lassen sich auch andere Dotierungsmittel verwenden.

Die ersten Polymeren dieses Typs mit der Zusammensetzung $[PcMX]_n$ (M = Si, Ge, Sn; X = O) wurden 1960 von Kenney beschrieben[93-96]. Wöhrle untersuchte erstmals diese Verbindungen in Bezug auf ihre elektrische Leitfähigkeit[97].

Durch partielle Oxidation dieser Systeme erhielt Marks[98] stabile polykristalline Festkörper der Stöchiometrie $[PcMOI_y]_n$, welche bis zu 10^7-fach höhere Leitfähigkeiten aufweisen als die entsprechenden undotierten Verbindungen. Der höchste Wert wurde für $[PcSiOI_{1,55}]_n$ mit $1,4 \cdot S\ cm^{-1}$ ermittelt. Er liegt damit im Bereich der Leitfähigkeiten dotierter Übergangsmetallphthalocyaninen $PcMI_y$.

Die dotierten Polymere $[PcAlF]_n$, $[PcGaF]_n$ und $[PcCrF]_n$ liefert ähnliche Leitfähigkeitseffekte[99-102]. Polykristallines $[PcAlFI_{3,4}]_n$ besitzt mit $\sigma_{RT} = 5\ S \cdot cm^{-1}$ die höchste Leitfähigkeit[99]. Eine Röntgenstrukturanalyse an einem $[PcGaF]_n$-Einkristall bestätigt die Polymerstruktur. Benachbarte Phthalocyaninringe sind über lineare und symmetrische Fluorbrücken miteinander zu eindimensionalen Stapeln verknüpft[103].

Die Strukturdaten der Polysiloxane wurden durch Vergleich mit Modellverbindungen bekannter Struktur und mittels Computersimulation aus Röntgenbeugungsdiagrammen berechnet. Demnach sind $[PcSiOI_{1,12}]_n$ und $[PcGeOI_{1,12}]_n$, bis auf die etwas größeren Interringabstände, im wesentlichen mit $NiPcI_{1,0}$ isostrukturell[104].

Entsprechende Verbindungen mit vierwertigen Übergangsmetallen sind nicht bekannt. $PcTi^{4+}O$ und $PcV^{4+}O$ bilden Monomere mit terminalen Sauerstoffliganden[105].

Mit Hemiporphyrazin als Makrozyklus konnte Marks Polymere des Typs $[HpMO]_n$ (M = Si, Ge) darstellen. Eine Dotierung dieser Verbindungen führte jedoch zu keiner signifikanten Leitfähigkeitssteigerung[106]. Durch die Verwendung von vierwertigem Eisen als Zentralmetall konnten wir zeigen, daß $[HpFeO]_n$ eine sauerstoffverbrückte Polymerstruktur besitzt[107,108] (Abb. 8).

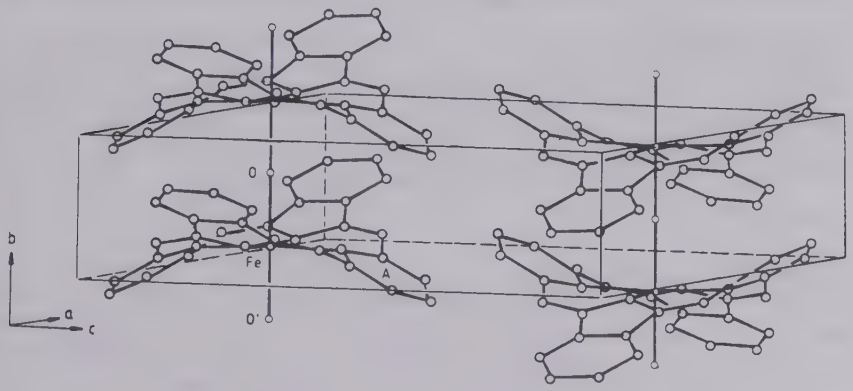


Abb. 8: Kristallstruktur von polymerem $[HpFeO]_n$.

Die stark verzerrten HpFe-Einheiten sind über nahezu symmetrische Sauerstoffbrücken zu einer linearen Kette gestapelt.

Leitfähigkeitsmessungen am $[HpFeO]_n$ zeigen Isolatorverhalten. Die Umsetzung mit Iod lieferte keine stabilen Produkte.

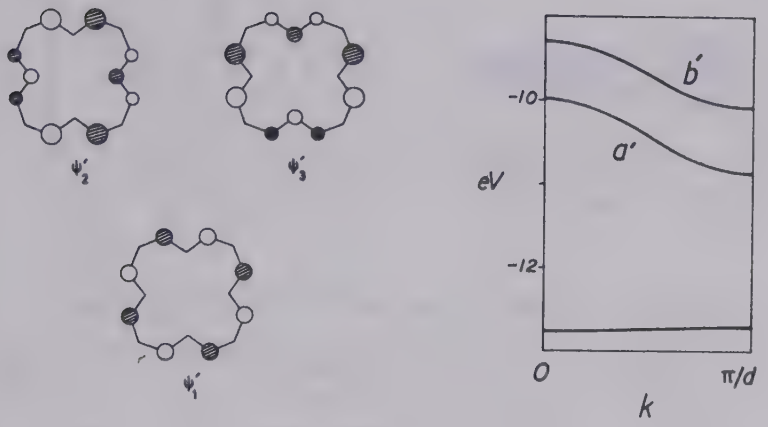
Da alle bisher beschriebenen Polymere $[PcML]_n$ in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind muß eine Dotierung in heterogener Phase erfolgen[109]. Substituierte Phthalocyanine mit vier t-Butylgruppen stellen jedoch lösliche Polymere dar, welche sich homogen dotieren lassen[110].

Resonanz-Raman-Untersuchungen am $[PcSiOI_y]_n$ und $[PcGeOI_y]_n$ ($y < 1,1$) zeigen wie beim NiPcI das Vorliegen von I_3^--Ionen. ESR-spektroskopisch wurde der π-Radikalionencharakter des Makrozyklus nachgewiesen[68].

Für den Elektronentransport entlang der Stapel werden π-π-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Phthalocyaninringen im Stapel verantwortlich gemacht[68,103]. Die Brückenatome in diesen Verbindungen haben nur eine fixierende Funktion für den Aufbau eindimensionaler Stapel. Mit größer werdenden Interringabständen nimmt die Leitfähigkeit der Polymere $[PcMOI_y]_n$ in der Reihenfolge Si, Ge, Sn deutlich ab; der gleiche Effekt wird beim Einbau längerer Brückenliganden vom Typ -O-R-O- beobachtet[109].

Die Energiebandstrukturen von polymeren Phthalocyaninen PcMX (MX = SiO, GeO, AlF, GaF, CrF) wurden kürzlich von Whangbo und Stewart an einem Modellring "Pc'" berechnet (vergl. Abb. 9a)[112]. In Abb. 9b sind die einander sehr ähnlichen Bandstrukturen der polymeren PcMX-Verbindungen, am Beispiel von $[PcSiO]_n$ dargestellt. Während das Band a von dem π-Orbital ψ_1'

(HOMO) des Modellringes Pc' stammt, wird das Band b aus den entarteten Orbitalen ψ_2' und ψ_3' (LUMO's) gebildet.



a) b)

Abb. 9: a) Molekülorbitale des Modellringes Pc';
b) Bandstruktur von $[PcSiO]_n$.

Diese HOMO- und LUMO-Energieniveaus sind im Phthalocyanin durch eine Energielücke von ca. 1,6 eV getrennt. Die Breite der Bänder a und b ist eine Funktion der Interringabstände und der Interringrotation (vergl. Abb. 10).

Für die elektrische Leitfähigkeit der halogendotierten PcMX-Ketten (MX = SiO, GeO, AlF, GaF, CrF) und PcM(M = Ni, Co, Fe) ist das Valenzband a verantwortlich welches aus dem HOMO a_{1u} jeder PcMX-Einheit gebildet wird. Dieses Band wird nach der Dotierung zu einem teilweise gefüllten Leitfähigkeitsband. Die π-Orbitale a_{1u} der Pc-Ringe werden ausschließlich von den p-Orbitalen der Kohlenstoffatome gebildet. Aus Symmetriegründen

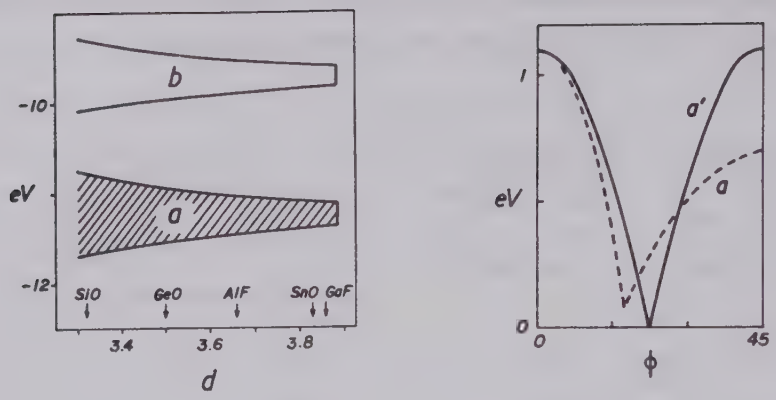


Abb. 10: Breite der Energiebänder in [eV] als Funktion der Interringabstände d und Interringrotation Φ benachbarter Pc (a) bzw. Pc'-Ringe (a').

kann keines der s, p und d-Orbitale des Metallatoms an diesem a_{1u}-Orbital beteiligt werden. Die Breite des Energiebändes a wird daher nur von den Interringabständen und dem Verdrillungswinkel der Pc-Ringe gegeneinander bestimmt.

1.5 Zum Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters

In den bisher diskutierten axial verbrückten Phthalocyaninatometall-Verbindungen wird die hohe Leitfähigkeit durch Überlappung der π-Systeme benachbarter Makrozyklen und partielle Oxidation des des Systems erreicht. Das zentrale Metallatom spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle.

Ein von Hanack, Seelig und Strähle[113] veröffentlichtes Konzept eines eindimensionalen Leiters geht dagegen von einem Ladungstransport über die polymere Metall-Brückenligand-Kette aus.

Dieses Konzept, welches durch EHMO-Berechnungen an verschiedenen Modellsubstanzen gestützt wird beinhaltet drei variable Grundbausteine (Abb. 11):

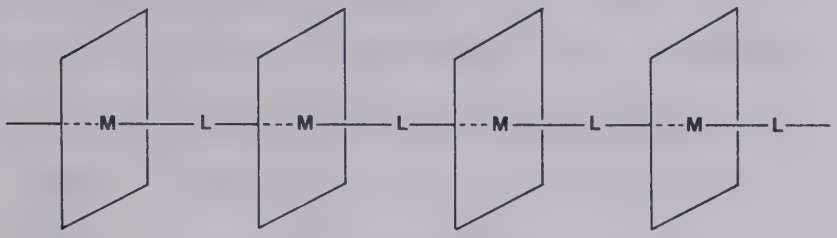


Abb. 11: Modell eines neuen eindimensionalen Leiters.

- ein Metall M mit quasioktaedrischer Hexakoordination
- ein planares, vierfach koordinierendes Ligandensystem, oder vier gleichartige Liganden
- ein zweizähniger linearer Brückenligand L mit π-Elektronensystem.

Als Zentralatom M eignen sich neben den unter präparativen Gesichtspunkten interessanten Elementen der vierten Hauptgruppe (Si, Ge, Sn) hauptsächlich Übergangsmetalle wie Fe, Ru, Co, Rh, Mn oder Cr, die eine oktaedrische Hexakoordination bevorzugen.

Das vierfach koordinierende, äquatoriale Ligandensystem soll neben der planaren Anordnung eine möglichst hohe Symmetrie besitzen. Deshalb bieten sich zyklische vierzähnige Systeme wie Porphyrine oder Phthalocyanine an.

Der Brückenligand muß eine lineare Verknüpfung benachbarter Zentralatome ermöglichen, und gleichzeitig ein Konjugations-

fähiges π-System besitzen. Dies konnen geladene Brückenliganden, wie das Acetyliddianion C_2^{2-} oder das Carbodiimiddianion NCN^{2-} sein, die eine weitgehend kovalente Bindung zum Zentralatom ausbilden. Ebenso geeignet sind neutrale Donorliganden wie Pyrazin, 4,4'-Bipyridin und 1,4-Diisocyanobenzol, die über eine dative Bindung mit dem Metall gebunden sind. Schließlich sind auch solche Brückenliganden denkbar, die sowohl eine kovalente als auch eine Donorbindung zu den benachbarten Metallzentren ausbilden (CN^-, SCN^-, N_3^-).

Als Grundlage der EHMO-Berechnungen diente das Modellpolymer $[TAPFeC_2]_n^{2-}$ mit dem Tetraazaporphinatosystem als äquatorialem Liganden, dem zweizähnigen Eisen als Zentralmetall und das Acetyliddianion als Brückenligand (vergl. Abb. 12)[114].

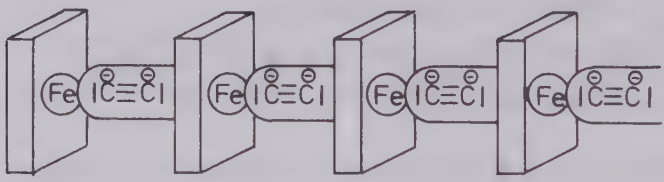
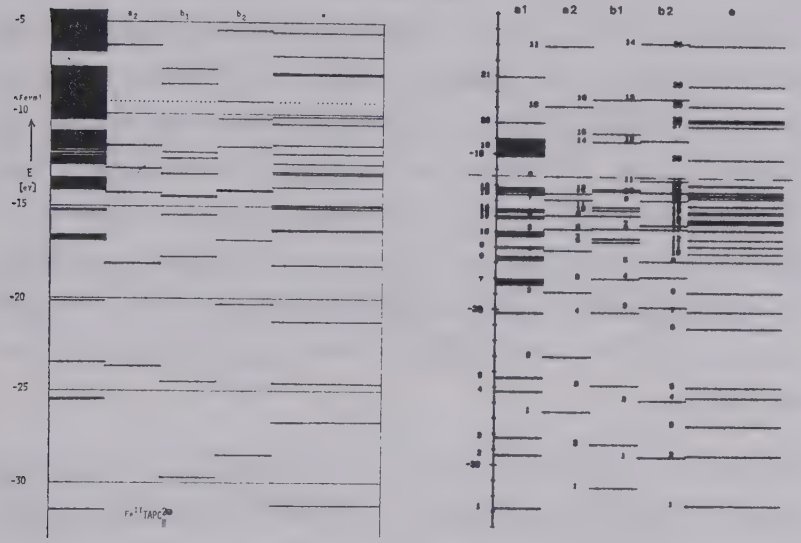


Abb. 12: $[TAPFeC_2]_n^{2-}$ als Modellsubstanz eines neuen eindimensionalen Leiters.

Die D_{4h}-Symmetrie des isolierten TAPFe wird durch die eindimensionale Polymerisation zu C_{4V} erniedrigt. Die resultierenden Kristallorbitale dieser Punktgruppe gehören somit zu den Rassen a_1, a_2, b_1, b_2 und e. Diese Rassen können nicht mehr in σ-und π-Molekülorbitale getrennt werden, sondern jede ist eine Mischung aus beiden Typen. Die σ-Orbitale des Acetylidanions

werden dagegen der Rasse a_1 die π-Orbitale der Rasse e zugeordnet. Das C_2^{2-} besitzt also keine a_2, b_1 und b_2-Rassen, so daß sich die entsprechenden Molekülorbitale des TAP^{2-} wie im isolierten Molekül verhalten und sehr schmale Energiebänder liefern. Lediglich für die Rassen a_1 und e wird eine starke Wechselwirkung und damit eine Verbreiterung der Energiebänder erwartet.



a) b)

Abb. 13: Energieniveauschema von a) $[TAPFeC_2]_n^{2-}$ und b) $[PcCoCN]_n$

Das Resultat dieser Berechnungen zeigt eine überraschend starke Verbreiterung der a_1-Bänder, die in erster Linie -Orbitale des Brückenliganden enthalten. Insbesondere das für die Leitfähigkeit verantwortliche, teilweise besetzte Kristallorbital 13 a_1 wird hauptsächlich durch das d_z2-Orbital des Eisens und die p_z-

Orbitale des Brückenliganden gebildet (Abb. 13a).

Eine Erklärung der Leitfähigkeit über eine klassische π-Konjugation (Metall-d_π-p_π-Wechselwirkung) ist demnach nicht möglich. Wichtig ist, daß die teilweise Besetzung des 13 a_1-Bandes durch eine Überschneidung mit dem Ferminiveau zustande kommt.

Das Energiebandschema des cyanidverbrückten Polymer $[PcCoCN]_n$ zeigt ebenfalls eine starke Aufweitung der a_1-Bänder, die größer ist als die der e-Bänder (Abb. 13b)[115]. Die Energielücke zwischen dem höchsten Valenzband (8 a_2) und dem ersten Leitfähigkeitsband (20 e) beträgt 1,15 eV. Knapp darüber liegt oberhalb der Fermigrenze ein sehr breites nicht besetztes Leitfähigkeitsband ($19a_1$). Da für eine gute elektrische Leitfähigkeit teilweise gefüllte, breite Bänder notwendig sind, scheint eine n-Dotierung zur Leitfähigkeitserhöhung geeigneter als eine p-Dotierung.

Nach Alvarez und Canadell[91] ist im $Fe(TAP)C_2^{2-}$ die Überlappung der Eisen d_z2-Orbitale mit den π-Orbitalen des Brückenliganden unwahrscheinlich. Das d_z2-Orbital wird in der oktaedrischen Umgebung des Eisens destabilisiert, die entsprechenden Bänder sind daher nicht besetzt. Diese Autoren gehen daher von einer Überlappung der d_{xz} und d_{yz}-Orbitale des Metalls mit den beiden π-Systemen des Acetyliddianions aus. Das Ergebnis ihren Berechnungen ist ein Halbleiter mit einer schmalen Energielücke (gap). Wie am Beispiel $[PcFeCN]_n$ gezeigt wurde verändern andere zweiatomige Liganden (CN^-, N_2) die Größe dieses "gap", die Bandstruktur bleibt aber im wesentlichen erhalten.

1.5.1 Experimentelle Realisierung des Konzepts

Im Hinblick auf die Realisierung des vorgeschlagenen Konzepts und aus präparativen Gründen wurden zunächst Polymere des Typs A (vergl. Abb. 14) mit der Zusammensetzung $[PcMC_2]_n$ (M = Si, Ge), sowie mit tert. Butyl- und Trimethylsilylgruppen peripher substituierte Derivate synthetisiert[116,117]. Diese stabilen Verbindungen zeigten wie erwartet keine signifikanten Leitfähigkeitssteigerungen gegenüber den entsprechenden Monomeren $R_4PcM(C{\equiv}C\text{-}R)_2$ da die d-Orbitale der Elemente Si und Ge für die Ausbildung eines geeigneten Energiebandes zu hoch liegen[118].

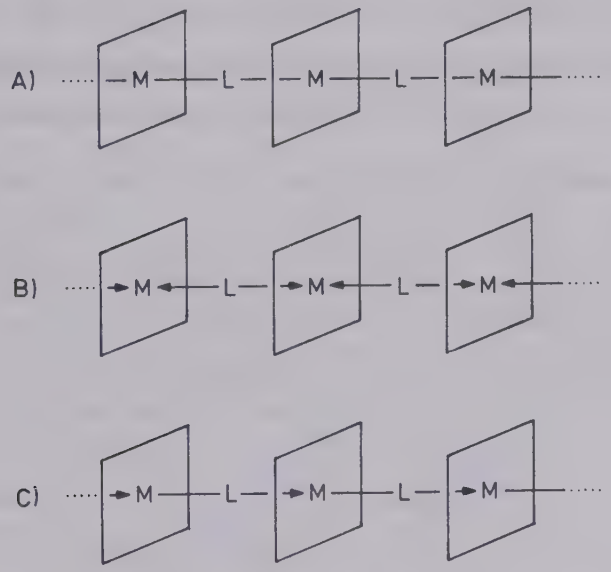


Abb 14: Bindungsmöglichkeiten zwischen Brückenligand und Metall.

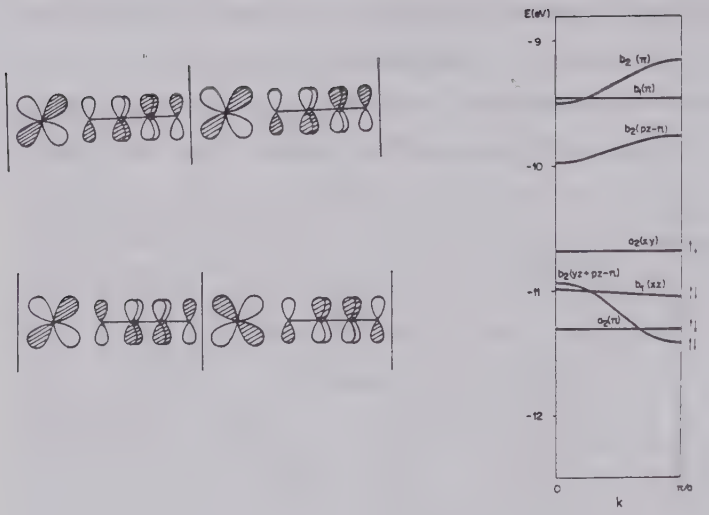
Das Polymer $[PcFeC_2]_n^{2-}$ konnte nicht dargestellt werden. Schon bei der Synthese der Monomere $Li_2[PcFe(C\equiv C\text{-}R)_2]\cdot nTHF$ ($R = C(CH_3)_3$[119], C_6H_5[120]), erwies sich die Fe-C-Bindung als äusserst hydrolyse- und sauerstoffempfindlich.

Mit Brückenliganden des Typs B (Abb. 14b), welche zwei koordinative Bindungen zu den Übergangsmetallen eingehen wie z.B. Pyrazin, 1,4-Diisocyanobenzol oder 4,4'-Bipyridin wurden stabile Koordinationspolymere erhalten. Gegenüber dem Monomeren $PcFe(pyz)_2$ (1) zeigt das polymere $[PcFe(pyz)]_n$ (2) eine um sieben Größenordnungen höhere elektrische Leitfähigkeit[121]. Diese Steigerung wird auf die Ausbildung eines delokalisierten π-Systems entlang der Polymerachse zurückgeführt. Da die Verbindungen $[PcFe(bpy)]_n$ und $[PcFe(dib)]_n$ ähnliche Leitfähigkeitswerte aufweisen ist aufgrund der großen Interringabstände eine π-π-Wechselwirkung der Makrozyklen auszuschließen.

Ein intramolekularer Elektronenstransfer über solche Brückenliganden mit π-Elektronen wird auch noch von anderen Autoren angenommen[121]. In dem klassischen Creutz-Taube-Ion $[(NH_3)_5Ru(pyz)Ru(NH_3)_5]^{5+}$ mit Ruthenium in der formalen Oxidationsstufe II und III wird eine Elektronendelokalisation über das verbrückende Pyrazin angenommen[122]. Bis heute gibt es noch kontroverse Diskussionen ob den Ruthenium-Ionen die Oxidationsstufe +2,5 zuzuordnen ist oder nicht. Alle diese Untersuchungen wurden jedoch an gemischt-valenten Verbindungen durchgeführt und sind deshalb nicht direkt auf polymere Systeme mit Metallen in einer Oxidationsstufe übertragbar.

Die Dotierung von $[PcFe(pyz)]_n$ (2) mit Iod liefert stabile Verbindungen der Stöchiometrie $[PcFe(pyz)I_y]_n$ (y von 0 bis 2,6). Resonanz-Raman-Untersuchungen zufolge liegt das Dotierungsmittel in Form von I_5^--Ionen vor[124]. Demnach ist das Polymer nur partiell oxidiert worden. ^{57}Fe-Mößbauer-Spektren zeigen, daß die polymere Struktur nach der Dotierung mit Iod erhalten bleibt. Die chemische Verschiebung und die Quadrupolaufspaltung von dotiertem und undotiertem Polymer sind nahezu identisch; Fe^{3+}-Ionen konnten nicht nachgewiesen werden. Aus dem $[PcFe(pyz)I_y]_n$ kann das Iod thermisch oder mit einem Lösungsmittel entfernt werden, ohne das Polymer zu zerstören. Die Leitfähigkeit von $[PcFe(pyz)I_y]_n$ liegt mit 0,19 $S \cdot cm^{-1}$ im Bereich der für $[PcMOI_y]_n$ und $[PcMFI_y]_n$ gefundenen Werte[98-104].

Die Energiebandstruktur von $[PcFe(pyz)I_y]_n$ wurde kürzlich von Alvarez und Canadell berechnet[90]. Durch die Wechselwirkung der d_{yz}-Orbitale des Metalls mit den π-Orbitalen des Brückenliganden kommt das Valenzband b_2 zustande (Abb. 15a). Eine Energielücke (gap) zwischen oberstem Valenzband a_2 (xy) und Leitfähigkeitsband b_2 (pyz-π) von 0,7 eV läßt Halbleiterverhalten erwarten. Die Größe dieses "gap" ergibt sich im wesentlichen aus der Energiedifferenz zwischen dem LUMO des Brückenliganden und dem d_{xy}-Orbital des Metalls (Abb. 15b). Da das Valenzband aus dem sehr schmalen a_2 (d_{xy})-Band gebildet wird, wäre demnach ein Leitfähigkeitsanstieg bei Dotierung nicht zu erwarten. Dies konnte jedoch durch das Experiment nicht bestätigt werden.



a) b)

Abb. 15: a) Überlappungsmöglichkeiten der d_{yz}-Metallorbitale mit den π-Orbitalen des Brückenliganden (k = Wellenvektor in der Bloch-Funktion).

b) Energiebandstruktur von $[PcFe(pyz)]_n$.

Die wesentlich höhere Leitfähigkeit des Tetrazin-verbrückten Polymers $[PcFe(tz)]_n$ mit $\sigma_{RT} = 4 \cdot 10^{-2}$ S cm^{-1} [125] gegenüber der analogen Pyrazin-verbrückten Verbindung wird von Alvarez anhand der Bandstruktur erklärt. Bei dem Austausch zweier C-Atome im Brückenliganden durch Stickstoffatome wird die Energie des LUMO erniedrigt, gleichzeitig verringert sich die Energielücke zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband.

Mit zweiwertigem Cobalt als Zentralatom wurden sowohl hexakoordinierte Polymere des Typs $[PcCo(pyz)]_n$ als auch pentakoordinierte Verbindungen PcCo(pyz) gleicher Stöchiometrie isoliert.

Der geringe Anstieg der Leitfähigkeit von den Monomeren $[PcCo(pyz)_2]$ ($\sigma_{RT} = 1 \cdot 10^{-10}$ S·cm^{-1}) und $[PcCo(pyz)]$ ($\sigma_{RT} = 5 \cdot 10^{-12}$ S·cm^{-1}) zum Polymeren $[PcCo(pyz)]_n$ ($\sigma_{RT} = 1 \cdot 10^{-9}$ S·cm^{-1}) wird auf die langen Co-N_1-Abstände zurückgeführt, welche die Ausbildung einer Bandstruktur wie im $[PcFe(pyz)]_n$ verhindern[126].

Mit dreiwertigem Cobalt als Zentralatom und Cyanid als Brückenligand konnte erstmals ein stabiles Polymer $[PcCoCN]_n$ (3) vom Typ C dargestellt werden (vergl. Abb. 14c). 3 kommt nach strukturellen und elektronischen Gesichtspunkten der Modellverbindung $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$ relativ nahe. CN^- ist isoelektronisch mit dem Acetyliddianion; es bildet jedoch zu den benachbarten Metallzentren jeweils eine kovalente und eine koordinative Bindung aus. Durch Umsetzung mit starken Donorliganden wie Pyridin, Piperidin und n-Butylamin wird die N-Co-Bindung gebrochen. Es entstehen monomere Komplexe der Zusammensetzung PcCo(L)CN. Die Leitfähigkeit des undotierten $[PcCoCN]_n$ (3) liegt mit $\sigma_{RT} = 2\ 10^{-2}$ S·cm^{-1} um etwa 8 Größenordnungen höher als die der monomerem Komplexe PcCo(L)CN[127].

Neben den entsprechenden isostrukturiellen Polymeren $[PcFe(III)CN]_n$ (4), $H[PcFe(II)CN]_n$ (5)[128], und $[PcRhCN]_n$ (6)[129] wurde auch $[TBPCoCN]_n$ (7)[130] mit Tetrabenzoporphyrin als Makrozyklus synthetisiert. Die Leitfähigkeitswerte dieser Verbindungen liegen im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-4} S·cm^{-1} (vergl. Tab. 2).

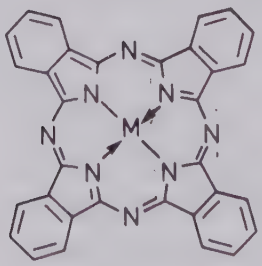
Tab. 2: Raumtemperaturleitfähigkeiten polymerer, makrozyklischer Cyanometallkomplexe.

Verbindung	σ_{RT} [a)] [$S \cdot cm^{-1}$]	E_a [eV]
$[PcFeCN]_n$ (4)	$6 \cdot 10^{-3}$	0,1
$H[PcFeCN]_n$ (5)	$8 \cdot 10^{-4}$	0,1
$[PcCoCN]_n$ (3)	$2 \cdot 10^{-2}$	0,1
$[TBPCoCN]_n$ (7)	$4 \cdot 10^{-2}$	0,22
$[PcRhCN]_n$ (6)	$1 \cdot 10^{-4}$	

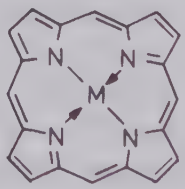
a) Vier-Kontakt-Messung; $1 \cdot 10^{-8}$ Pa.

2. Phthalocyanine

Das Phthalocyaninmolekül wird aus vier Isoindoleinheiten gebildet, die über Azabrücken verknüpft sind. Aufgrund der struk-



PcM



PM

turiellen Verwandtschaft zum Porphin PH_2 (8) kann das Phthalocyanin PcH_2 (9) auch als Tetrabenzotetraazaphorphin bezeichnet werden.

Die beiden Stickstoffprotonen im PcH_2 lassen sich durch zahlreiche Metalle ersetzen. Inzwischen sind die Phthalocyaninatometallkomplexe PcM (10) von 66 verschiedenen Metallen bekannt[131].

Die ersten grundlegenden Untersuchungen an Phthalocyaninen wurden 1929 von Linstead und Mitarbeitern durchgeführt, welche dieser Verbindungsklasse ihren Namen gaben[132-139]. Neben der technischen Verwendung als lichtechte Farbstoffe wurden Phthalocyanine insbesondere hinsichtlich ihrer katalytischen und elektrischen Eigenschaften untersucht[73].

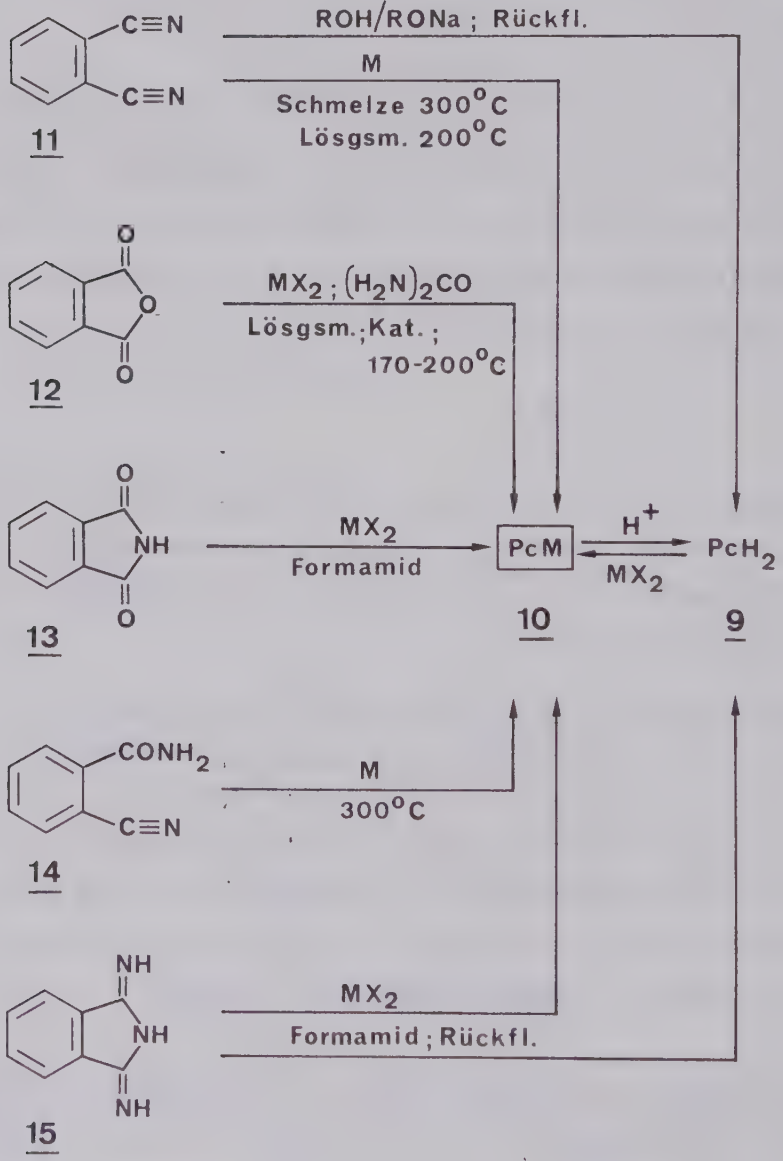
2.1 Darstellung

Die Darstellung der Phthalocyaninato-Komplexe erfolgt in einem Reaktionsschritt aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen. In Schema 1 sind die wichtigsten Darstellungsmethoden aufgeführt[73,131,140-142].

Als Ausgangsverbindungen werden neben Phthalodinitril (11) auch Phthalimid (13), o-Cyanobenzamid (14), Diiminoisoindolenin (15) und Phthalsäureanydrid (12), letzteres zusammen mit Harnstoff und Ammoniummolybdat verwendet. Da zur Bildung der Phthalocyanine Temperaturen um 250°C notwendig sind wird die Reaktion entweder in der Schmelze oder in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Chinolin, 1-Chlornaphthalin oder Trichlorbenzol durchgeführt.

Die Größte, insbesondere technische Anwendungsbreite besitzen die "Nitrilmethode" (1) und die "Anhydridmethode" (2). Die

Schema 1: Darstellungsmethoden für Phthalocyanine.



Reaktion (1) läßt sich auch anstelle von feinverteiltem Metall[143] mit verschiedenen Metallsalzen durchführen.

Die Reinigung der Phthalocyanine von Ausgangsverbindungen und Nebenprodukten ist oft wesentlich aufwendiger als die Synthese. Aufgrund der geringen Löslichkeit dieser Verbindungen in organischen Lösungsmitteln ist Umkristallisieren nur in kleinsten Mengen möglich. Lösliche Verunreinigungen lassen sich durch Extraktion mit Aceton, Alkoholen oder Ether entfernen. Hochreine Produkte werden durch mehrfache Sublimation im Hochvakuum bei Temperaturen um 450°C erhalten.

Die pheripher substituierten Phthalocyaninatokomplexe lassen sich durch Zyklisierung aus den entsprechend substituierten Ausgangsverbindungen von (11-15) in Schema 1 gewinnen.
Am vorgebildeten Makrozyklus können lediglich die Halogenierung, Sulfonierung sowie die Chlorsulfonierung durchgeführt werden.

Über den Reaktionsmechanismus zur Bildung der Phthalocyanine besteht noch keine endgültige Klarheit. Ausgehend vom Phthalodinitril (11) wird in Gegenwart von Alkoholat ein möglicher Reaktionsmechanismus diskutiert[81,109,144].

2.2 Struktur

Linstead und Mitarbeiter konnten durch gezielte Synthesen und chemische Abbaureaktionen den phorphinartigen Aufbau der Phthalocyanine nachweisen. Kurze Zeit später wurde von Robertson anhand einer Reihe von Strukturanalysen die quadratisch planare

Umgebung des Metalls im PcM bewiesen[145-148]. Selbst Metalle welche normalerweise keine planare Symmetrie bevorzugen bilden Phthalocyanine. So waren die Verbindungen PcM (M = Fe, Co, und Mn) die ersten Beispiele von Metallkomplexen dieser Metalle M, bei denen das Zentralatom und der Ligand in einer Ebene liegen[149].

Abweichungen von der Planarität treten dann auf, wenn das Metallatom größer oder kleiner ist als die zwischen den vier Isoindoleinheiten befindliche Lücke[150]. Metallkationen wie Sn^{2+} und Pb^{2+} werden aus der Lücke herausgedrängt; außerdem ist der Phthalocyaninring vom Metall weggeneigt[151].

Pentakoordinierte Derivate PcML wie z.B. [PcMg·H_2O] 2py[152] und PcTiO[106] bilden quadratisch pyramidale Komplexe. Das Zentralatom wird in Richtung des axialen Liganden aus der N_4-Ebene herausgezogen. Hexakoordinierte Komplexe $PcML_2$ z.B. [PcFe(γ-pic)$_2$]·2·pic[153] und [Pc(OSi(CH_3)$_3$)$_2$][154] besitzen eine quasioktaedrische Symmetrie mit dem Metallatom in der N_4-Ebene auf deren Mittelsenkrechten die Liganden mit äquatorialen Bindungsabständen liegen[155].

Metallfreies Phthalocyanin und die meisten Metallkomplexe PcM zeigen Polymorphie. Für PcCu wurden bisher fünf Kristallmodifikationen nachgewiesen. Die verschiedenden Modifikationen lassen sich durch IR-Spektroskopie, Röntgenpulverbeugungsaufnahmen und Reflektionsspektren unterscheiden[73]. Allen polymorphen Formen gemeinsam ist die Neigung der Phthalocyaninmoleküle zur Stapelrichtung (Abb. 16a). Die α-Modifikation weist einen geringeren Neigungswinkel zwischen den Phthalocyaninscheiben und der Sta-

pelachse auf und stellt die dichteste Packungsmöglichkeit dar.

In der thermodynamisch stabilsten ß-Modifikation befinden sich die Azabrücken-Stickstoffatome benachbarter Phthalocyaninmoleküle direkt überhalb und unterhalb des zentralen Metallatoms und wirken daher noch schwach koordinierend (vergl. Abb. 16b).

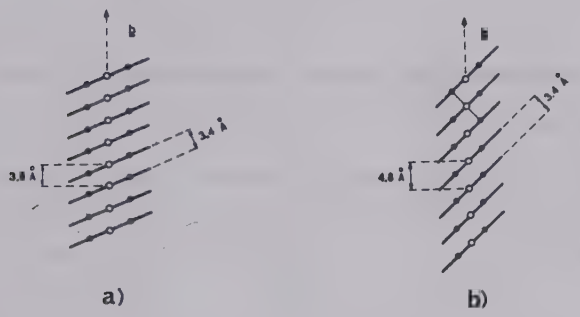


Abb. 16: Schematische Darstellung der Stapelanordnungen in Phthalocyaninen[155)]

a) Schnitt durch den α-Stapel

b) Schnitt durch den ß-Stapel.

2.3 Chemische und physikalische Eigenschaften

Starke Oxidationsmittel wie HNO_3 oder Cer(IV)-sulfat in wässriger Lösung bauen das Phthalocyanin-System bis zum Phthalimid ab[136)]. Reaktionen unter Erhalt des Ringgerüstes werden im wesentlichen vom zentralen Metallatom bestimmt. Mit Thionylchlorid oder Thionylbromid als Oxidationsmittel erfolgt eine Oxidation der PcM-Systeme auf drei verschiedene Arten [157)]:

a. am Metallatom ($PcM^{3+}X$, M = Fe, Mn)

b. am Makrozyklus ($(Pc^{1-}MX$, M = Ni, Zn)

c. gleichzeitig am Metall und Makrozyklus ($Pc^{1-}M^{3+}X$, M = Cr, Fe, Co)

In Tab. 3 sind die Oxidationsstufen (2+ und höher) einiger Phthalocyaninatoderivate der ersten Übergangsreihe zusammengefaßt.

Tab. 3: Oxidationsstufen einiger Phthalocyaninatometallkomplexe[157,158] a)

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+
3+	3+	3+	3+	2+(1-)	2+(1-)	2+(1-)
3+(1-)	-	3+(1-)	3+(1-)	-	-	-

a) Die Zahl in Klammer gibt die Oxidationsstufe des Phthalocyaninringes an, wobei auf die Angabe (2-) für Pc^{2-} aus Gründen der Übersicht verzichtet wurde.

Elektrochemische Untersuchungen an Phthalocyaninatometall-Komplexen PcM zeigen, daß für M = Cr, Mn, Fe, Co in der ersten Stufe das Metall, bzw. für M = Ni, Cu, Zn zuerst der Makrozyklus oxidiert wird. Die Redoxpotentiale der PcM-Komplexe hängen sowohl vom Zentralatom als auch von den koordinierenden Eigenschaften des Lösungsmittels ab (Tab. 4). Während z.B. PcCr in 1-Chlornaphtalin an der Luft oxidiert wird ist es in Pyridin sehr stabil. Die Leichtigkeit mit der die Komplexe PcM in 1-Chlornaphthalin oxidiert werden nimmt in der Reihenfolge Cr,

Mn, Fe, Zn, Co, Cu und Ni ab[158-161].

Tab. 4: Redoxpotentiale einiger Metallphthalocyanine

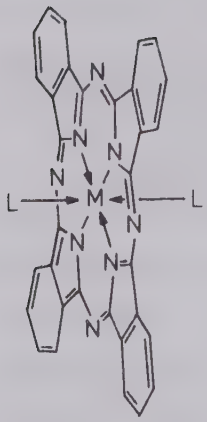
Metall-ion	Oxidationspotential in: 1-ClNap	DMF	py	Redoxpaar	Ref.
Cr	-	-0,40[a]	0,52	$PcM^{2+} \rightarrow PcM^{3+}$	160
Mn	-0.11	-0,14	0.01	$PcM^{2+} \rightarrow PcM^{3+}$	158
Fe	0,19	0,39	0,70	$PcM^{2+} \rightarrow PcM^{3+}$	159
Co	0,77	-	0,22	$PcM^{2+} \rightarrow PcM^{3+}$	159
Ni	1,05	-	-	$PcM^{2+} \rightarrow Pc^{1-}M^{2+}$	159
Cu	0,98	-	-	$PcM^{2+} \rightarrow Pc^{1-}M^{2+}$	159
Zn	0,60	-	0,68	$PcM^{2+} \rightarrow Pc^{1-}M^{2+}$	159

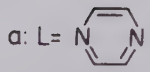
a) Wert für $TsPcM^{3+} \rightarrow TsPcM^{2+}$ 161)

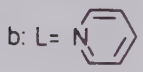
3. Aufgabenstellung

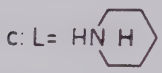
Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Synthese eindimensional polymerisierter Phthalocyaninatochrom- bzw. -mangan-Derivate.

Zunächst sollte untersucht werden ob die Darstellung monomerer (16,17) und polymerer (18,19) Phthalocyaninochrom- bzw. -mangan-Verbindungen mit Pyrazin als Brückenliganden (Typ B) möglich ist (vergl. Abb. 17).



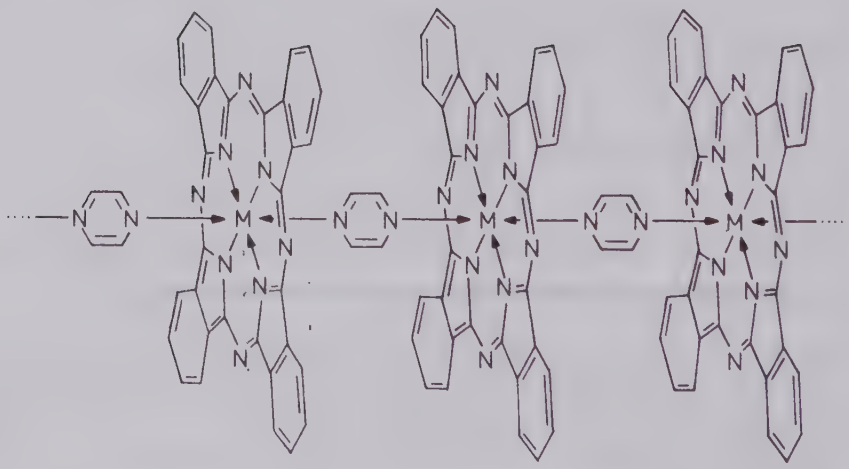
a: L= 

b: L= 

c: L= 

16: M = Cr

17: M = Mn



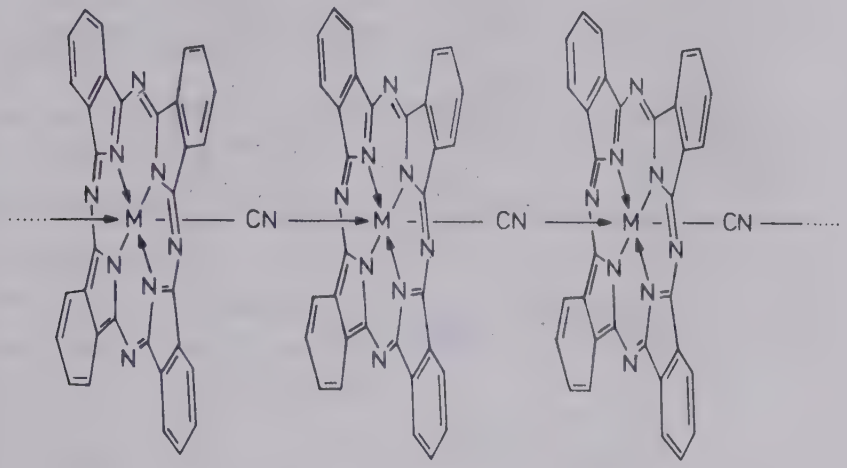
18: M = Cr

19: M = Mn

Abb. 17:

Das Koordinationsverhalten axial am Zentralatom gebundener Liganden (py, pyz, pip) sollte zunächst an den bisaxial substituierten Komplexen 16 und 17 untersucht werden.

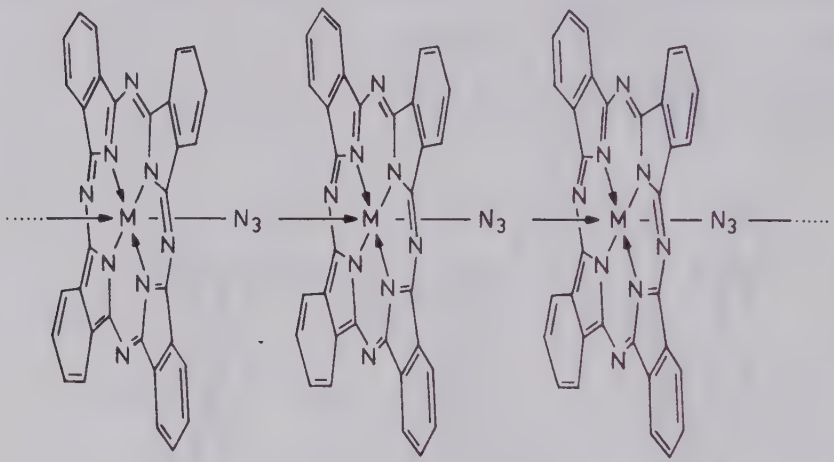
Durch Verwendung geladener Brückenliganden wie CN^- (oder SCN^-) sollten Polymere vom Typ C der Zusammensetzung $[PcCrCN]_n$ (20) bzw. $[PcMnCN]_n$ (21) synthetisiert werden. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sollten besonders in Bezug auf ihre Leitfähigkeit untersucht werden.



20 : M = Cr **21** : M = Mn

Weiterhin sollten gemischte Phthalocyaninatometallkomplexe vom Typ C der Zusammensetzung $M'[Pc(M_1,M_2)CN]_n$ mit den Metallen (M_1, M_2) Chrom-Mangan (22) bzw. Cobalt-Mangan (23) und CN^- als Brückenligand dargestellt werden, um den Einfluß unterschiedlicher Zentralatome auf die elektrische Leitfähigkeit zu klären.

Schließlich sollte erstmalig der Versuch unternommen werden Phthalocyaninochrom (24) bzw. -mangan-Komplexe (25) mit N_3^- als axialem Liganden darzustellen und die Möglichkeit ihrer Polymerisation untersucht werden.



24: M = Cr **25**: M = Mn

4 Ergebnisse

4.1 Synthese und Eigenschaften von Phthalocyaninato-chrom(II)- und -mangan(II)-Systemen

4.1.1 Vorbemerkungen

In den Verbindungen Phthalocyaninatochrom(II)- (26) bzw. -mangan(II) (27) besitzen die Zentralatome Chrom (d^4-Konfiguration) und Mangan (d^5-Konfiguration) eine, für diese Metalle seltene, quadratisch planare Koordination.

Während vom ß-PcMn mehrere vollständige Strukturanalysen bekannt sind [150,162,163], wurden vom ß-PcCr nur die Dimension der Elementarzelle angegeben[156]. Beide Verbindungen sind jedoch isomorph mit den anderen PcM-Komplexen in der ß-Modifikation. Im ß-PcMn liegen die Azabrückenstickstoffatome benachbarter Phthalocyanin-Einheiten im Abstand von 3,40 pm oberhalb und unterhalb des Mangan(II)-Ions.

Die magnetischen Eigenschaften von ß-PcMn sind aussergewöhnlich: Erstens ist diese Verbindung das einzige Beispiel eines Mn(II)-Komplexes mit einem Spinzustand von S = 3/2; Zweitens ist PcMn das seltene Beispiel eines ferromagnetischen Molekülkristalls (T_c = 8,6 K)[164-169].

Die Elektronenstrukturen im PcCr (26) bzw. PcMn (27) sind von Taube[170,171] und Schaffer[172] mit Hilfe von Extended-Hückel Berechnungen bestimmt worden. Anhand dieser Ergebnisse konnten die magnetischen und chemischen Eigenschaften von 26 und 27

interpretiert werden[171].

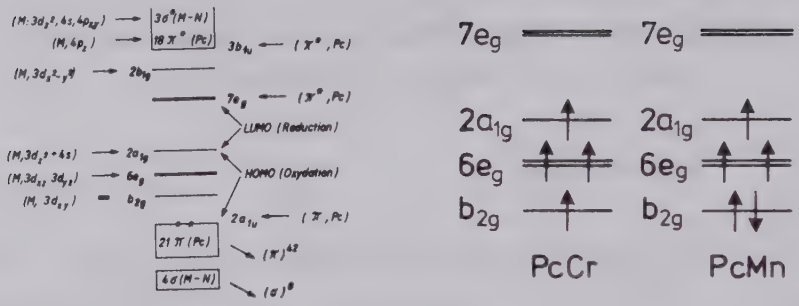


Abb. 18: a) MO-Schema von Phthalocyaninatometallen;
b) Besetzung der MO's im PcCr und PcMn.

In Abb. 18a ist das allgemeine MO-Schema von Phthalocyaninato-Übergangsmetall-Komplexen dargestellt: Insgesamt fünf Molekülorbitale (b_{2g}, $6e_g$, $2a_{1g}$ und 2 b_{1g}) leiten sich überwiegend bzw. ausschließlich (b_{2g}) von den entsprechenden 3 d-Orbitalen des Zentralatoms ab (Zentralatomorbitale). Die vier erstgenannten Zentralatomorbitale liegen relativ dicht beieinander und die energetische Reihenfolge dieser Orbitale wechselt vom Chrom zum Mangan. Das 2 b_{1g} ist in allen Fällen stark antibindend und unterscheidet sich damit erheblich von den übrigen Zentralatomorbitalen. Für Phthalocyaninochrom- bzw. -mangan resultieren folgende Elektronenkonfigurationen in der Reihenfolge zunehmender Energie:

PcCr $(6e_g)^2\ (b_{2g})^1\ (2a_{1g})^1$

PcMn $(b_{2g})^2\ (6e_g)^2\ (2a_{1g})^1$.

Da in beiden Metallkomplexen die Zentralatomorbitale $2a_{1g}$, b_{2g} und $6e_g$ energetisch beträchtlich über den höchsten besetzten π-Orbitalen $2a_{1u}$ liegen, ist eine Oxidation des Zentralatoms zu dreiwertigen Komplexen leicht möglich[171].

Im PcCr und PcMn sind die zentralen Metallatome koordinativ und elektronisch ungesättigt. Durch bisaxiale Annäherung zweier Liganden an das Zentralatom wird das $2a_{1g}$-Orbital destabilisiert und entleert. Eine koordinative Bindung ist damit zwischen den freien 3 d_z2, 3 d_{xz} bzw. 3 d_{yz} des Metallatoms und den (besetzten) 4 p_z-Orbitalen der beiden Liganden möglich. Die Besetzung der Zentralatomorbitale nach der Komplexbildung mit starken Donorliganden sieht damit folgendermaßen aus:

$CrPcL_2$ $\quad (6e_g)^3\ (b_{2g})^1$

$PcMnL_2$ $\quad (6e_g)^4\ (b_{2g})^1$

$PcCrL_2$ und $PcMnL_2$-Addukte mit L = Pyridin[173,174] und THF[171] sind isoliert und untersucht worden.

Die bei der Darstellung von PcCr nach der Nitrilmethode entstehenden Produktgemische verhinderten anfangs die eindeutige Charakterisierung dieser Verbindung. Nach Elvidge und Lever liefert die Reaktion von Phthalodinitril mit Chrom(II)acetat bei 270°C eine Mischung aus PcCrOAc und PcCr, die beim Waschen mit organischen Lösungsmitteln zu PcCrOH hydrolysiert. PcCrOH wird mit Pyridin zu $PcCr(py)_2$ umgesetzt, das beim Erhitzen auf 400° C im Hochvakuum unter Abspaltung beider Pyridinmoleküle als PcCr sublimiert[173,175].
Diese Bildung von PcCrOH bei der Reaktion von Phthalodinitril mit Chromacetat wird jedoch von Ercolani bestritten. Das IR-

Spektrum und die Röntgenpulveraufnahmen dieses Produktes sind mit dem sauerstoffempfindlichen PcCr identisch[176].

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete ß-PcCr wurde nach einem von Meloni entwickelten Darstellungsverfahren synthetisiert, welches ohne Sublimation und Extraktion reines ß-PcCr in 40 % iger Ausbeute liefert[143] (Schema 2).

Schema 2

Durch die thermische Zersetzung von $Cr(CO)_6$ entsteht feinverteiltes Chrom das mit Phthalodinitril reagiert. Bereits in der Hitze fallen aus der Reaktionsmischung rotviolette Kristallnadeln von PcCr in der ß-Modifikation aus. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch gründliches Waschen mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln.

An der Luft wird ß-PcCr schnell und quantitativ zu $(PcCrO)_2$ oxidiert. IR-, Raman- und Massenspektren an den Reaktionsprodukten von ß-PcCr mit $^{16}O_2$, ^{16}O und $^{18}O_2$ sprechen für eine dimere Struktur mit zwei Sauerstoffbrücken und vierwertigem Chrom[177].

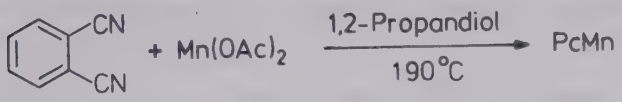
Bei der Sublimation von ß-PcCr (300°C) an NaCl-Platten entsteht das luftstabile α-PcCr in dünnen Schichten (10-15 mg)[156]. In präparativen Mengen konnte α-PcCr durch thermische Zersetzung von $PcCr(py)_2$ bei 200°C im Hochvakuum dargestellt werden, (vgl.

Kap. 4.1.2) das sich oberhalb von ca. 350°C in die thermodynamisch stabilere ß-Modifikation umwandelt.

Die IR-Spektren der dargestellten Verbindungen α-PcCr, β-PcCr und $(PcCrO)_2$ stimmen mit den Literaturdaten[156,177] überein. Zur Unterscheidung von α-PcCr und $(PcCrO)_2$ eignet sich die Bande bei 1031 cm^{-1}, die für $(PcCrO)_2$ charakteristisch ist (vergl. Abb. 19, 20 und 21).

Die Synthese von PcMn nach der Vorschrift von Linstead durch Reaktion von Phthalodinitril (11) oder o-Cyanobenzamid mit metallischen Mangan, liefert zunächst ein Produkt mit unbestimmter Zusammensetzung, das teilweise als reines PcMn sublimiert[137].

Besser zur Darstellung von 27 geeignet ist die Methode nach Rutter und McQueen[178](Schema 3).



Schema 3

Nach Extraktion des Rohproduktes mit Ethanol unter Schutzgas, wird ß-PcMn in einer Ausbeute von 46% isoliert. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete PcMn wurde zur weiteren Reinigung im Hochvakuum bei 500°C sublimiert. Die so erhaltenen schwarzen Kristallnadeln von 27 in der ß-Modifikation sind bis zu 1 cm lang und luftstabil. ß-PcMn ist luftstabil, wird aber in organischen Lösungsmitteln quantitativ zu dreiwertigen Spezies oxidiert[73,179].

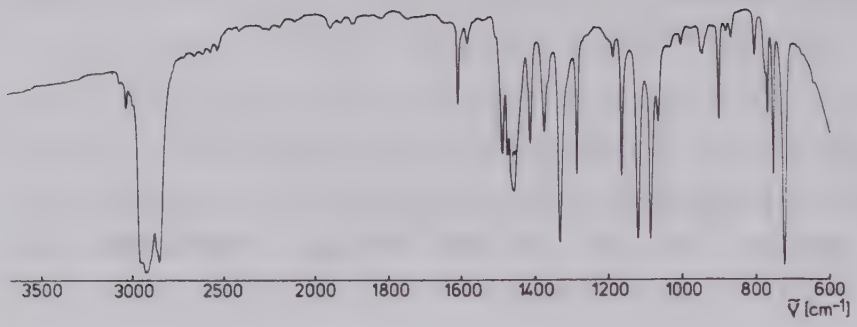


Abb. 19: IR-Spektrum (Nujol) von α-PcCr.

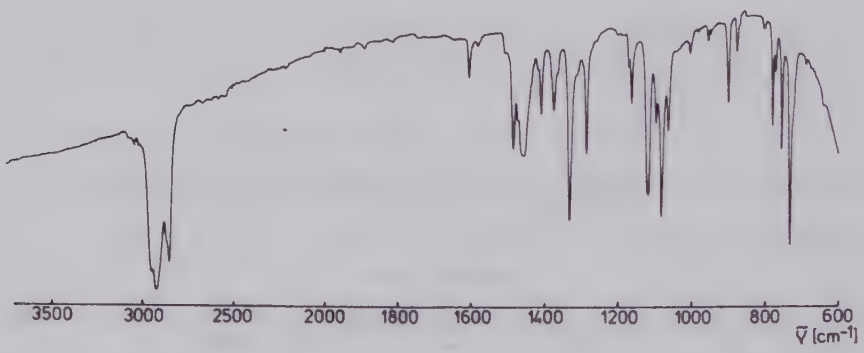


Abb. 20: IR-Spektrum (Nujol) von ß-PcCr.

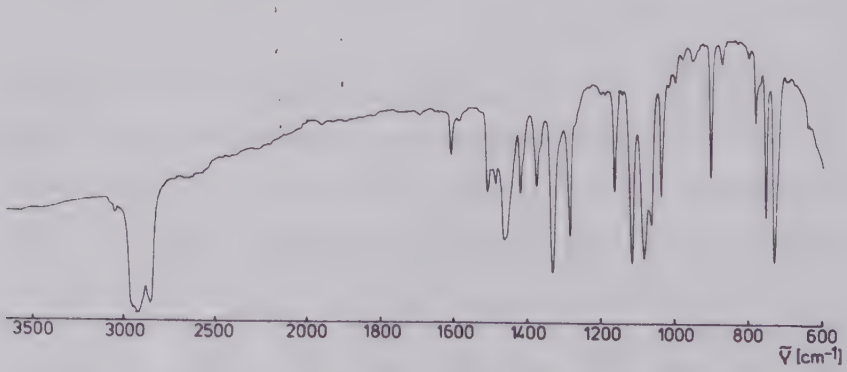


Abb. 21: IR-Spektrum (Nujol) von $(PcCrO)_2$.

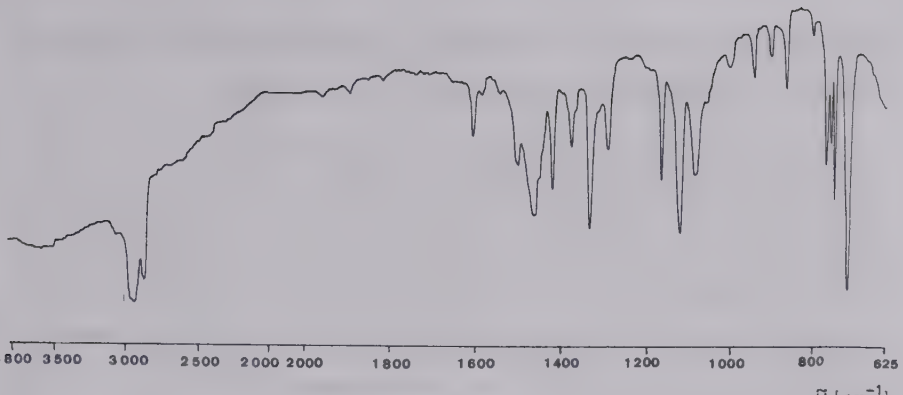


Abb. 22: IR-Spektrum (Nujol) von α-PcMn.

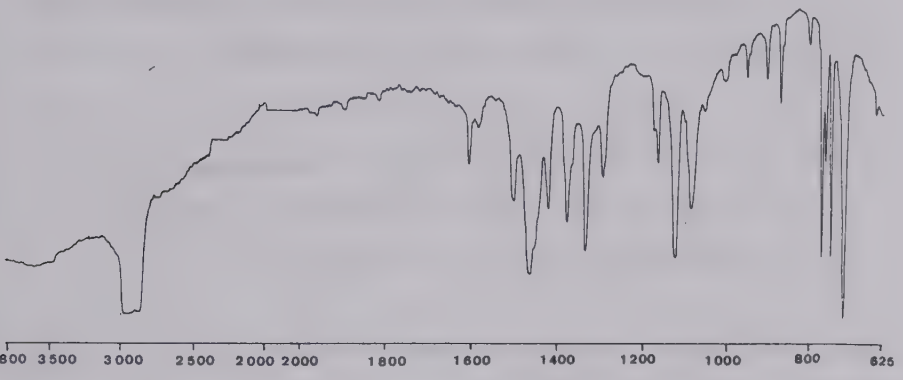


Abb. 23: IR-Spektrum (Nujol) von ß-PcMn.

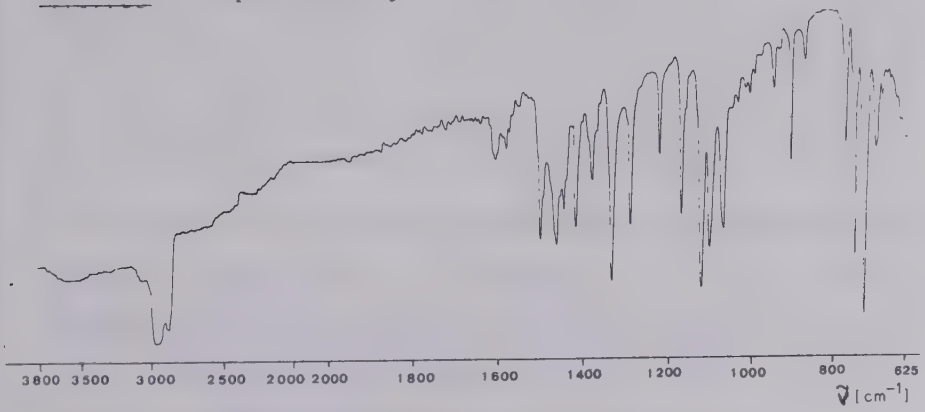


Abb. 24: IR-Spektrum (Nujol) von $(PcMn(III)py)_2O \cdot 2$ py.

α-PcMn läßt sich durch thermische Abspaltung von Pyridin aus $PcMn(py)_2$ gewinnen (s. Kap. 4.1.2).

Phthalocyaninatomangan-Verbindungen mit Mangan in der Oxidadationstufe vier sind bisher nicht eindeutig nachgewiesen worden. Anhand von UV-Spektren wurde das Oxidationsprodukt von PcMn im Pyridin an der Luft zunächst als µ-oxo-(phthalocyaninatomangan(IV)pyridin) postuliert[175,179]. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte jedoch das Vorliegen einer dimeren Verbindung Zusammensetzung $(PcMn(III)py)_2O$ mit linearer Mn^{3+}-O-Mn^{3+} Verknüpfung[180]. In Abb.22-24 sind die IR-Spektren von α-PcMn, ß-PcMn und $(PcMn(III)py)_2O$ dargestellt.

4.1.2 Synthese und Eigenschaften von Phthalocyaninatochrom(II)- und -mangan(II)-Addukten mit Pyrazin, Pyridin, Pyridin-D_5 und Piperidin

Nach dem in Abschnitt 1.5 erwähnten Strukturprinzip eignen sich zum Aufbau eindimensionaler Leiter planare Übergangsmetallkomplexe, deren Zentralatome axial über zweizähnige Brückenliganden zu einer lineraren M-L-M-L-Kette verknüpft sind. Aufgrund der Empfindlichkeit der Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung sind acetylenverbrückte Polymere nur schwierig darstellbar.

Die erfolgreichen Synthesen der Komplexe $[PcFe(pyz)]_n$[120], $[PcRu(pyz)]_n$[181] und $[PcCo(pyz)]_n$[125] haben gezeigt, daß dativ gebundene Brückenliganden (pyz) stabile Koordinationspolymere mit vergleichsweise hohen Leitfähigkeitswerten bilden.

Es war deshalb naheliegend, zu untersuchen, ob dieser Effekt mit den Übergangsmetallen Cr und Mn als Zentralatom reproduzierbar oder sogar gesteigert werden kann. Zum Einarbeiten in die Thematik und zur Prüfung geeigneter Untersuchungsmethoden schien zunächst die Darstellung und Untersuchung monomerer $PcCrL_2$ (16) und $PcMnL_2$ (17)-Komplexe sinnvoll.

Die Fähigkeit von Phthalocyaninatochrom- bzw. -mangan-Verbindungen stickstoffhaltige Basen axial zu koordinieren ist bekannt. So erhielten Elvidge und Lever durch Reduktion von PcCr(III)OH mit Pyridin bei Raumtemperatur unter Stickstoff das hexakoordinierte $PcCr(II)(py)_2$[175].

Wegen der Empfindlichkeit von $PcMn(py)_2$ gegenüber Sauerstoff wurde die Zusammensetzung dieses Komplexes zunächst nur anhand von UV-Spektren postuliert. Die Stöchiometrie bei der Bildung von $PcMn(py)_2$ durch Koordination von Pyridin an PcMn in einer Pyridinatmosphäre wurde durch eine thermogravimetrisch kontrollierte Abspaltung des Liganden im Vakuum bestätigt[174].

Einfacher und in grösseren Mengen lassen sich die Bispyridinkomplexe $PcCr(py)_2$ (16b) und $PcMn(py)_2$ (17b) durch Rühren von PcCr bzw. PcMn unter Stickstoff 8 d bei Raumtemperatur in flüssigem Pyridin darstellen. Die olivgrüne Pyridin-Lösung von 17b wird an der Luft sofort tiefblau und es bildet sich die schon erwähnte Verbindung $(PcMn(III)py)_2O \cdot 2py$ (vgl.Kap. 4.1.1).

Der Pyridin-D_5 (py-D_5)-Komplex $PcMn(py\text{-}D_5)_2$ sowie die Piperidinkomplexe $PcCr(pip)_2$ (16c) und $PcMn(pip)_2$ (17c) lassen sich auf demselben Wege herstellen. Alle Produkte fallen als schwarze paramagnetische Pulver an, die abgesaugt, mit Petrol-

ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Die Darstellung der Pyrazin-Komplexe $PcCr(pyz)_2$ (16a) und $PcMn(pyz)_2$ (17a) erfolgt durch heterogene Umsetzung von PcCr bzw. PcMn mit Pyrazin in der Schmelze zwischen 60-80°C oder ausgehend von $PcCr(py)_2$ (16b) bzw. $PcMn(py)_2$ (17b) durch Ligandenaustausch in Toluol. Der überschüssige Ligand wird nach der Reaktion durch Absublimieren im Vakuum entfernt.

Die $PcML_2$-Komplexe sind im trockenen Zustand mehrere Wochen luftstabil. In organischen Lösungsmitteln sind diese Verbindungen löslich, werden in jedoch Gegenwart von Sauerstoff leicht oxidiert. Aufgrund ihrer paramagetischen Eigenschaften konnten von diesen Chrom- und Mangan-Komplexen keine Kernresonanzspektren erhalten werden.

4.1.2.1 Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse der Komplexe $PcCrL_2$ (16) und $PcMnL_2$ (17).

Die hohe Temperaturstabilität des Phthalocyanin-Gerüstes erlaubt es, die Koordinationskomplexe $PcCrL_2$ (16) und $PcMnL_2$ (17). in PcCr bzw. PcMn und den Liganden L zu spalten:

$$PcML_2 \xrightarrow{\Delta} PcM + 2\ L$$

Zur Bestimmung der Stöchiometrie dieser Verbindungen ist die Thermogravimetrie (TG) daher besonders geeignet. Anhand einer TG-Kurve wird der Massenverlust, verursacht durch die Abspaltung des flüchtigen Liganden L registriert und gleichzeitig die erste Ableitung (DTG) daraus gebildet. Die simultane Aufzeich-

nung eines DTA-Signals (Differenzthermoanalyse) gibt Auskunft über die Enthalpieänderungen während der Massenabspaltung. Sämtliche Proben wurden unter gleichen Bedingungen vermessen (Einwaage 50-60 mg, Heizrate 2 K/min, Stickstoffstrom 20 ml/min). Nach der TG-Messung (bis 500°C) konnte der Rückstand aus der Zersetzung von $PcCrL_2$ (16) und $PcMnL_2$ (17).IR-spektroskopisch als ß-PcCr bzw ß-PcMn identifiziert. Wird der Aufheizvorgang direkt nach der Abspaltung des Liganden abgebrochen, so erhält man die PcCr und PcMn in der α-Modifikation.

Das Ergebnis der thermischen Analyse am Beispiel von $PcCr(py)_2$ (16b) ist in Abb. 25 dargestellt. Die Abspaltung der beiden axialen Liganden aus den Verbindungen $PcCrL_2$ (16) und $PcMnL_2$ (17) verläuft in einer Stufe und steht in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Die Verbindung 16c fällt zunächst als $PcCr(pip)_{3,7}$ an. Am Zentralatom Cr sind aber nur zwei Koordinationsstellen frei, die restlichen "1,7 pip" pro PcCr-Einheit könnten daher als nicht koordiniertes Kristallsolvents vorliegen. Die TG bestätigt diese Annahme (Abb.25b). Die Abspaltung der Piperidinmoleküle erfolgt in zwei getrennten Stufen. "1,7 pip" werden zwischen 80-110°C abgegeben, die beiden chemisch gebundenen Moleküle zwischen 150-200°C. Beide Abspaltungen sind von einem endothermen DTA-Signal begleitet. Das erste Signal stammt von dem energieverzehrenden Abdampfen des Kristallsolvenz, das Zweite von der Dissoziationsenthalpie und dem Verdampfungsprozess des koordinierten Liganden. Diese Verbindung ist demnach als $PcCr(pip)_2 \cdot 1,7$ pip zu formulieren.

Tab. 5: Thermoanalytische Ergebnisse von 16 und 17

Verbindung	Abspaltung der axial gebundenen Liganden[a]			
	Temperatur-bereich [°C]	Massenverlust ber.	gef. [%]	DTA-Signal T_{max} [°C]
$PcCr(pyz)_2$ (16a)	170-250	22,1	21,7	245
$PcCr(py)_2$ (16b)	180-260	21,9	22,0	250
$PcCr(pip)_2$ (16c)	180-250	23,6	23,1	245
$PcMn(pyz)_2$ (17a)	130-185	22,0	21,1	180
$PcMn(py)_2$ (17b)	120-185	21,9	20,0	180
$PcMn(pip)_2$ (17c)	150-200	23,1	22,7	195

a) alle Abspaltungen in einer Stufe und endotherm.

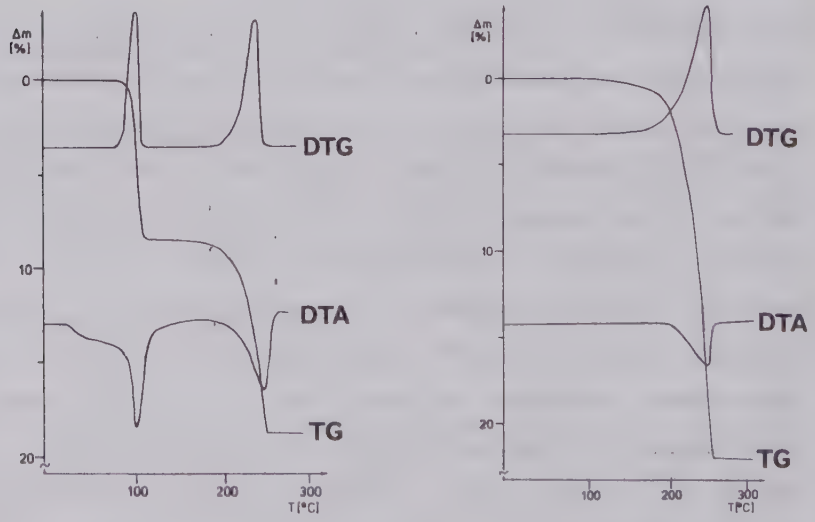


Abb. 25: TG-, DTG und DTA-Kurven von a) $PcCr(py)_2$ (16b) und b) $PcCr(pip)_2 \cdot 1{,}7$ pip.

Die TG liefert neben der Bestimmung des Verhältnisses PcCr : pip gleichzeitig einen Hinweis zur Darstellung des solvatfreien $PcCr(pip)_2$ (16c). Wird die TG-Messung bei einer Temperatur von 115°C abgebrochen, oder erhitzt man $PcCr(pip)_2 \cdot 1{,}7pip$ 1 h im Hochvakuum auf 110°C, so erhält man reines 16c. Verbindungen mit zusätzlichen Liganden L_x (x = 2, 3, 4) im Kristallgitter sind auch von $PcFeL_2$-Addukten bekannt[182,183].

Zum Vergleich der thermischen Stabilitäten von 16 und 17 untereinander, eignen sich am Besten die Maxima der DTA-Signale (Tab. 5). Eine von Yamamoto durchgeführte thermogravimetrische Untersuchung am $PcMn(py)_2$ ist nicht direkt mit diesen Werten vergleichbar, da andere Meßbedingungen angewandt wurden. Bei der von ihm verwendeten Methode wird PcMn in einem kleinen Aluminiumtiegel an einer Quarzhelixwaage aufgehängt und in einer Pyridin-Atmosphäre zu $PcMn(py)_2$ umgesetzt. Die Abspaltung des Liganden erfolgte schon beim anschließenden Erhitzen im Hochvakuum schon ab 50°C[174].
Außer dieser Arbeit von Yamamoto sind keine thermoanalytischen Untersuchungen an $PcCrL_2$ bzw. $PcMnL_2$-Addukten bekannt.

Ein Vergleich der thermoanalytischen Daten der Koordinationsverbindungen 16 und 17, zeigt eine wesentlich höhere thermische Beständigkeit der Chrom-Komplexe. So erfolgt die Zersetzung von $PcCr(py)_2$ (16b) um 70 K höher, als die von $PcMn(py)_2$ (17b). Eine Korrelation zwischen der thermischen Stabilität der Komplexe 16 bzw. 17 und der Basizität des Liganden lässt sich jedoch nicht ableiten. Stark basische Liganden wie pip und py

oder das schwach basische Pyrazin bilden $PcCrL_2$- bzw. $PcMnL_2$-Komplexe mit fast gleicher thermischer Stabilität.

4.1.2.2 Massenspektroskopie

Massenspektroskopische Untersuchungen an Phthalocyaninen lassen sich aufgrund der geringen Flüchtigkeit dieser Verbindungen nur bei hohen Temperaturen im Probeneinlaßsystem (200-350°C) durchführen. Die bei diesen Temperaturen stattfindende Zersetzung der $PcML_2$-Komplexe (s.o.) verhindert daher den massenspektroskopischen Nachweis eines $(PcCrL_2)^+$ bzw. $(PcMnL_2)^+$-Molpeaks. Lediglich die Molekülionen $PcCr^+$ (m/e = 564) bzw. $PcMn^+$ (m/e = 567) und L^+ sind im MS detektierbar.

4.1.2.3 IR- und FIR-Spektroskopie

IR-Untersuchungen an dünnen Schichten von PcMn, welche sich mit der Adsorption von Phenol-, Ameisensäure- und Pyridindämpfen beschäftigen sind bekannt; zugeordnet wurden lediglich die auf die adsorbierten Liganden zurückzuführenden Banden[184]. Die IR-Daten von $PcCr(py)_2$ sind von Lever beschrieben worden, ohne daß eine Interpretation der Banden vorgenommen wurde[173]. Wegen der Komplexizität des Makrozyklus sind Bandenzuordnungen auch bei anderen PcM-Derivaten nur unvollständig gelungen.

Vergleicht man die IR-Spektren der $PcCrL_2$-Derivate (16) mit denen der Ausgangsverbindungen PcCr (Abb. 26-29; Tab. 6), so lassen sich die Banden um 725, 755, 780, 900, 1065, 1120, 1165,

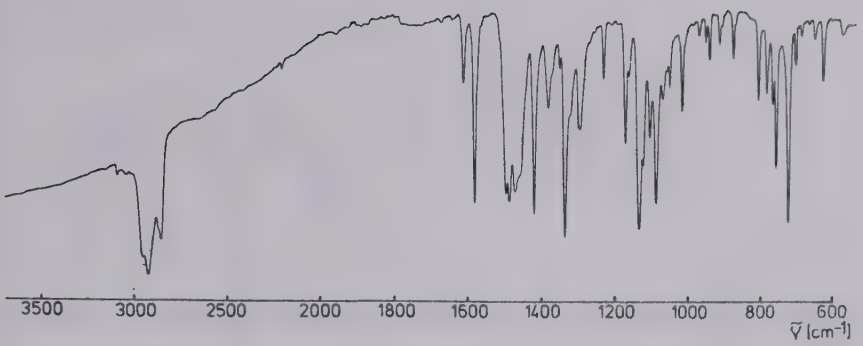


Abb. 26: IR-Spektrum (Nujol) von $PcCr(pyz)_2$ (16a)

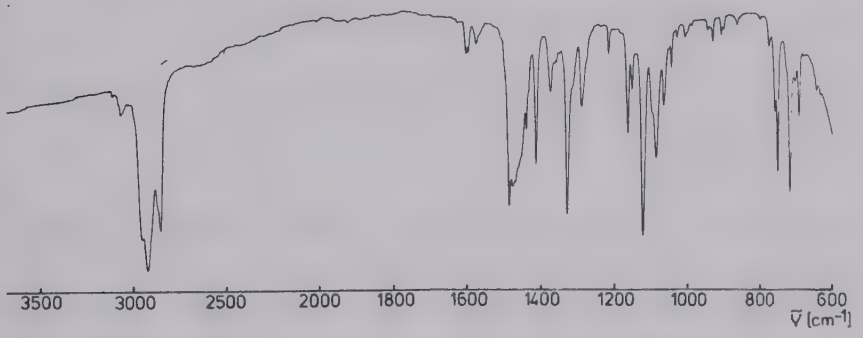


Abb. 27: IR-Spektrum (Nujol) von $PcCr(py)_2$ (16b)

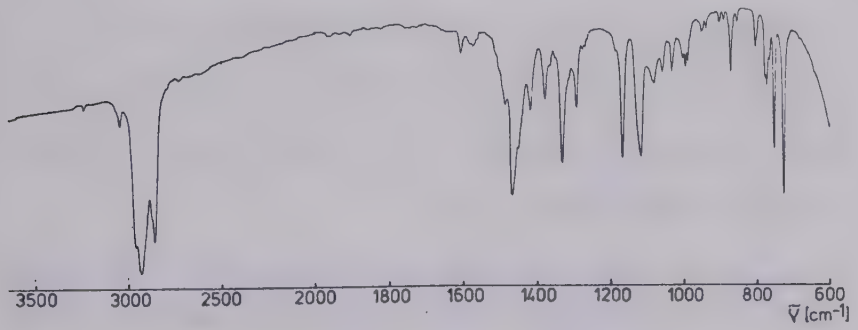


Abb. 28: IR-Spektrum (Nujol) von $PcCr(pip)_2$ (16c)

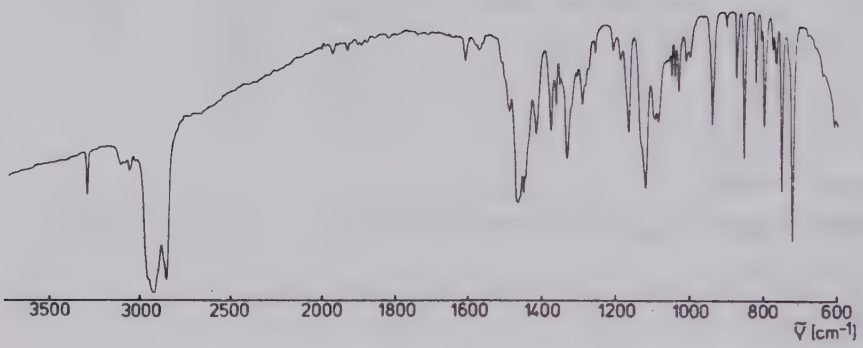


Abb. 29: IR-Spektrum (Nujol) von $PcCr(pip)_2 \cdot 1,7$ pip.

1290, 1330, 1415, 1470, 1485 und 1605 cm^{-1} dem Metallmakrozyklus zuordnen.

PcMn und die $PcMnL_2$-Derivate (17), zeigen ebenfalls charakteristische Absorptionen des PcMn-Makrozyklus um 720, 750, 775, 905, 1085, 1120, 1165, 1290, 1330, 1420, 1465, 1500 und 1605 cm^{-1}. Die Lage dieser Banden ist praktisch unabhängig von der Art des axialen Liganden (vergl. Abb. 30-32; Tab. 7).
Die Banden bei 1219 und 1600 cm^{-1} im Spektrum von 16b, bzw. 1216 und 1593 cm^{-1} im Spektrum von 17b konnten durch Vergleich mit dem entsprechenden Pyridin-D_5-Addukt (17c) der C-H-in plane bending Schwingung (9a)[185] bzw. der Gerüstschwingung (8a,b) zugeordnet werden (vergl. Tab.7).

In Analogie zu dem entsprechenden PcFe-Derivat[186] lassen sich im IR-Spektrum von 16a Banden bei 1580, 1225, 802 und 701 cm^{-1} dem einzähnig koordinierten pyz zuordnen.

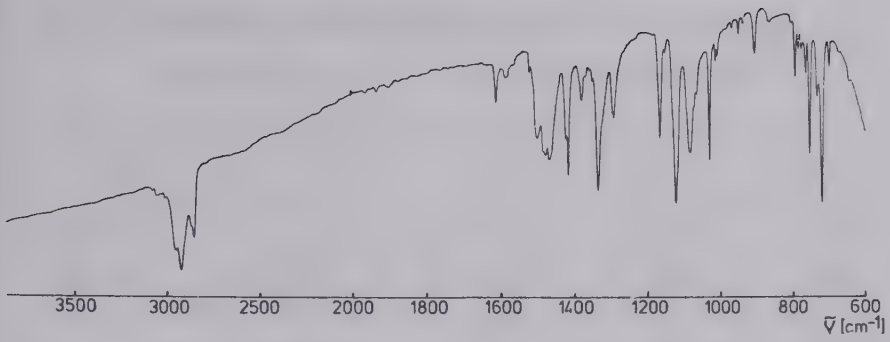


Abb. 30: IR-Spektrum (Nujol) von $PcMn(pyz)_2$ (17a)

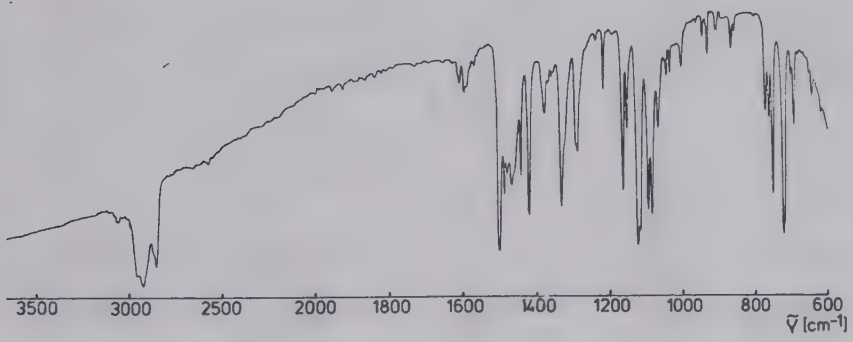


Abb. 31: IR-Spektrum (Nujol) von $PcMn(py)_2$ (17b)

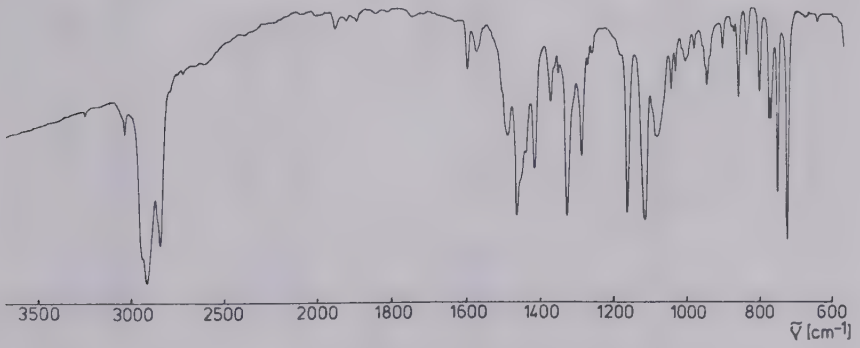


Abb. 32: IR-Spektrum (Nujol) von $PcMn(pip)_2$ (17c)

Tab. 6: IR-Daten von α-PcCr, ß-PcCr und den monomeren Bisaddukten 16.

α-PcCr	ß-PcCr	16a	16b	16c
1610 w	1607 w	1610 w	1606 w	1606 w
			1600 w	
1583 vw	1582 vw	1580 s	1580 vw	1570 vw
		1491 s		
1489 m	1488 s	1485 s	1487 s	1485 m
			1478 s	
1474 m	1473 m	1470 s	1470 sh	1466 vs
			1441 m	
1420 sh				
1412 w	1409 s	1414 s	1414 s	1418 m
		1345 vw		
1333 s	1332 vs	1332 vs	1330 s	1330 s
1286 m	1286 s	1292 m	1291 m	1291 m
		1225 w	1219 w	
1187 vw				
	1172 w			
1164 m	1163 m	1166 m	1165 m	1167 s
	1158 w	1153 w		
	1131 vs			
1120 s	1120 s	1120 m	1122 vs	1118 s
	1098 m	1100 m	1100 sh	
1085 s	1083 vs	1083 s	1087 m	1083 w
1064 w	1064 m	1064 w	1068 w	1060 w
		1049 w	1046 vw	
			1030 vw	1033 w
1000 vw	1005 vw	1011 m	1010 vw	1003 vw
			990 vw	
		978 vw		998 w
950 vw	955 vw	949 vw	947 vw	950 vw
945 vw		939 w	931 vw	940 vw
		910 vw	910 vw	
901 m	901 m	903 vw	901 vw	903 vw
				891 vw
868 vw	877 w	871 w	864 vw	871 m
				865 vw
803 vw	801 vw	802 m	801 vw	803 w
	780 m	781 w	779 vw	779 w
773 sh	772 w			773 w
769 w		761 s	760 m	768 vw
754 m	754 m	753 s	753 s	752 s
722 vs	731 vs	721 vs	720 s	726 vs
		701 w	702 vw	
	690 vw	694 w		
	652 vw			

a) Nujol-Verreibung

Tab. 7: IR-Daten von α-PcMn, ß-PcMn, und den monomeren Bisaddukten 17.

PcMn	ß-PcMn	17a	17b	17	17c
1606w	1609w	1610 w	1606 vw	1605 vw	1601 w
			1593 w		
1585 vw	1585 vw	1581 vw	1586 sh	1585 vw	1578 vw
				1551 vw	
1502 w	1500 m	1500 m	1501 vs	1501 vs	1501 sh
			1488 m		1491 m
			1478 m	1477 m	
1466 m	1465 s	1467 m	1467 s	1465 m	1467 s
			1441 m		1441 m
1420 m	1420 m	1420 sh	1420 s	1420 s	1419 m
		1414 s			1355 vw
1332 s	1331 s	1333 s	1332 s	1332 s	1330 s
1290 w	1289 m	1289 m	1290 m	1290 m	1290 m
	1171 vw				
			1216 w		
1163 m	1163 w	1164 s	1163 s	1162 s	1164 s
		1150 vw	1150 m		
1120 s	1120 s	1120 vs	1121 vs	1123 vs	1118 s
				1119 s	
			1095 s	1096 s	
1082 m	1081 s	1081 s	1085 s	1085 s	1085 m
1055 vw	1050 vw				
		1063 sh	1068 m	1068 w	
					1047 vw
			1044 vw	1042 vw	
		1030 s	1034 w		1034 vw
		1011 vw			
1002 vw	1005 vw	1008 vw	1000 w	1002 vw	1008 vw
		970 vw		965vw	983 vw
	955 vw				
	949 vw	950 vw			950 w
942 w		938 vw	943 w	942 vw	
			930 w	930 w	
903 vw	907 w	905 w	905 w	905 vw	906 vw
866 w	875 w			898 w	875 vw
			863 vw	863 vw	861 m
				840 sh	840 w
				830 w	
		793 w			804 m
		784 vw			778 m
772 m	776 s	778 vw	770 w	770 w	772 m
761 m	767 w	765 w	760 m	760 vw	
752 s	752 s	752 s	750 s	750 s	752 s
		732 w			
721 vs	724 vs	720 vs	721 vs	721 vs	726 vs

a) Nujol-Verreibung

Die für einzähnig gebundenes Pyrazin charakteristische zentrosymmetrische Ringschwingung ν(pyz) bei etwa 1600 cm^{-1} ist IR- und Raman-aktiv. In Komplexen mit zweizähnig gebundenem, oder im freien Pyrazin ist die lokale Symmetrie des Pyrazinliganden höher und die ν(pyz) ist IR-inaktiv[187-190]. Die Symmetrieabhängigkeit dieser Ringschwingung bei 1600 cm^{-1} konnte zur Bestimmung des Polymerisationsgrades im $[PcFe(pyz)]_n$ angewandt werden[182].

Das Spektrum von $PcCr(pyz)_2$ (16a) (Abb. 26) zeigt erwartungsgemäß eine intensive Bande bei 1580 cm^{-1}, die der ν(pyz) zugeordnet werden kann. Im Spektrum von $PcMn(pyz)_2$ (17a) tritt diese Absorption jedoch nur schwach auf.
Eine geringe Intensität dieser Ringschwingung wurde auch im Spektrum der entsprechenden Cobaltverbindung $PcCo(pyz)_2$ beobachtet, und lässt sich damit erklären, daß die lokale Symmetrie des Pyrazinmoleküls durch einen großen Metall-N_{pyz}-Bindungsabstand nur wenig beeinflußt wird[186].

Die FIR-Spektren von 16 und 17 sind in Abb. 33 dargestellt. Da in der Literatur keine FIR-Vergleichsdaten von $PcCrL_2$ bzw. $PcMnL_2$ -Komplexen vorliegen, lassen sich die Absorptionen nur zur qualitatitativen Unterscheidung dieser Komplexe heranziehen. FIR-Untersuchungen an verschiedenen Phthalocyaninatometallkomplexen PcM (M = Zn, Cu, Mn, Fe, Co, Ni) sind von Zocci durchgeführt worden[183].Die Absorptionen zwischen 260-330 cm^{-1} bzw. 95-180 cm^{-1} wurden empirisch, in Analogie zu den entsprechenden Metalloctaethylporphinen der Metall-N_{Pc}-Schwingung bzw. der Deformationsschwingung $\delta(N_{Pc}\text{-}M\text{-}N_{Pc})$ zugeordnet. Das

von Zocci für ß-PcMn angegebene FIR-Spektrum ist nicht mit dem in Abb. 33 dargestellten Spektrum von sublimiertem ß-PcMn identisch. Seine angegebenen Bandenzuordnungen für $\nu(M\text{-}N_{Pc})$ bei 290 cm^{-1} und $\delta(N_{Pc}\text{-}M\text{-}N_{Pc})$ sind daher nicht anwendbar. In Analogie zu anderen PcM-Derivaten (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Pt) können jedoch die Banden um 570, 510, 435, 295 und 235 cm^{-1} dem Makrozyklus zugeordnet werden[191,192].

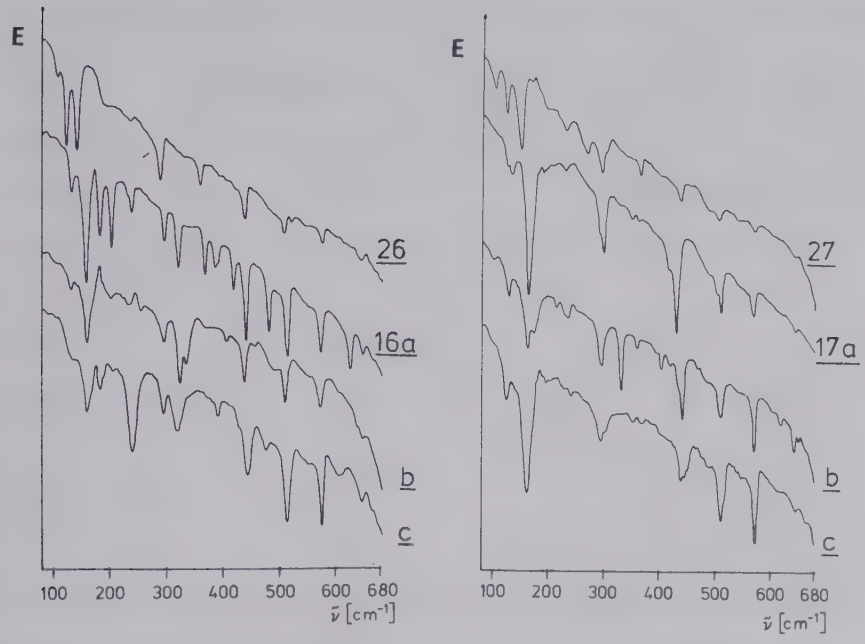


Abb. 33: FIR-Spektren (Polyetylen) von 16, 17 und PcCr(26), PcMn(27)

4.1.2.4 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren von Phthalocyaninderivaten zeigen eine typische, intensive Absorption um 700 nm (Q-Bande), die aus den π-π^* Übergangen im 18-Elektronensystem des Pc-Rings resultiert[73,155]. Zwischen 300-350 cm^{-1} erscheint die meist schwächere, sogenannte Soret-Bande (B).

Neben der Q- und der B-Bande treten in den Komplexen $PcCrL_2$ um 500 nm zusätzliche Absorptionen auf (vergl. Abb. 34). Bei den entsprechenden $PcFeL_2$-Komplexen wird die Zuordnung vergleichbarer Banden zu einem Metall-Ligand CT-Übergang kontrovers diskutiert[161,193-195].

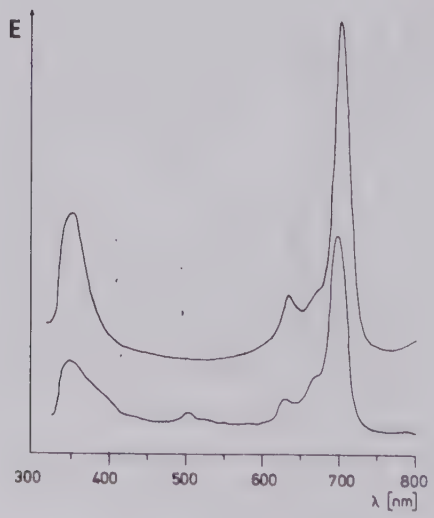


Abb. 34: UV/VIS-Spektren von a) PcCr und b) $PcCr(pyz)_2$ in 1-Chlornaphthalin.

Die Elektronenanregungsspektren von PcCr und den $PcCrL_2$-Komplexen wurden in stickstoffgesättigtem 1-Chlornaphthalin aufgenommen. Wegen der hohen Oxidationsemfindlichkeit von $PcMnL_2$-Komplexen in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wurde nur von $PcMn(py)_2$ in Pyridin ein Spektrum angefertigt.

Tab. 8: UV/VIS-Daten von PcCr und $PcCrL_2$-Komplexen, aufgenommen in 1-Chlornaphthalin.

Komplex	λ_{max}[nm]				
PcCr (26)	703	631			351
$PcCr(pyz)_2$ (16a)	681	631		527	350
$PcCr(py)_2$ (16b)	697	629	669sh	505	350
$PcCr(pip)_2$ (16c)	689	630	657	490	345
PcMn (27)	721	652			351
$PcMn(py)_2$ (17b)[a]	660	643	561	468	330

a) in Pyridin.

Im Vergleich zu PcCr erscheinen die Q-Banden in den Spektren der $PcCrL_2$-Derivate (16) geringfügig hypsochrom verschoben, wobei die Lage dieser Banden vom koordinierten Liganden beeinflußt wird. Die dem axialen Liganden zuzuschreibende Veränderung in dem UV/VIS-Spektren sind jedoch zu wenig signifikant, um zusätzliche Strukturinformationen zur Charakterisierung dieser Verbindungen zu liefern.

4.1.3 Versuche zur Darstellung von Polymeren der Zusammensetzung $[PcCr(pyz)]_n$ (18) bzw. $[PcMn(pyz)]_n$ (19).

In den Monomeren 16a und 17a ist jeweils nur eine Koordinationsstelle des Pyrazinmoleküls besetzt worden. Um Polymere zu erhalten muß der Ligand zweizähnig und demzufolge überbrückend wirksam werden.
In Anlehnung an die Synthesevorschriften für die analogen Eisen- und Cobaltpolymere[120,125] wurden zunächst die Darstellungsmöglichkeiten für 18 und 19 untersucht.

Sowohl die Extraktion als auch das Erhitzen von $PcCr(pyz)_2$ (16a) und $PcMn(pyz)_2$ (17a) mit Toluol führte unter Bildung von PcCr bzw. PcMn zu einer Abspaltung des Liganden (IR). Rührt man die Monomeren 16a und 17a dagegen mehrere Tage bei Raumtemperatur in Benzol oder Chlorbenzol, so lassen sich aus der Lösung nur die Ausgangsprodukte isolieren. Auch das Rühren von PcMn mit Pyrazin im Verhältnis 1 : 1 bei Raumtemperatur mit Chlorbenzol und Toluol als Lösungsmitteln führten zu keiner nachweisbaren Umsetzung. Bei höheren Pyrazinüberschuß (1 : 5 und 1 : 10) erfolgt eine teilweise Umsetzung zu $PcMn(pyz)_2$ (17a).
Die Darstellungsmöglichkeit der thermischen Zersetzung von Monomeren zu Polymeren unter Abspaltung eines Ligandenmoleküls pro Monomereinheit (analog der Synthese von $[PcRu(pyz)]_n$) scheidet aus, da beide Liganden gleichzeitig in einer Stufe abgespalten werden (vgl. Abschnitt 4.1.2.1).

Während beim PcFe-System die Bildung des polymeren $[PcFe(pyz)]_n$ gegenüber dem monomeren $PcFe(pyz)_2$ eindeutig begünstigt ist[182], zeigen 16a und 17a keine Tendenz zur Polymerisation.

4.2. Cyanidhaltige Chrom- und Manganverbindungen

4.2.1 Einleitung

Die in Kap. 4.1.3 beschriebenen Umsetzungen von PcCr bzw. PcMn mit dem neutralen Pyrazinliganden lieferten unter Variation der Reaktionsbedingungen ausschließlich monomere Verbindungen. Zur Darstellung von Koordinationspolymeren Typs C (vgl. Abb. 11) bieten sich ausserdem einfach negativ geladene Brückenliganden (z.B. CN^-) an, die es erlauben die Zentralatome Chrom- und Mangan in ihrer chemisch stabileren dreiwertigen Oxidationsstufe einzusetzen (vgl. Kap. 2.3). Das Cyanid-Anion bildet mit den Übergangsmetallen stabile kovalente M-C-Bindungen aus[196] und besitzt gleichzeitig die Möglichkeit einer koordinativen Bindung zu benachbarten Metallatomen.

Über die cyanoverbrückten Polymere $[PcM(III)CN]_n$ (M = Fe, Co) und $H[PcFe(II)CN]_n$ ist erst kürzlich von uns berichtet worden[126,128]. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte durch Umsetzung der M(III)-Komplexe PcFeCl bzw. $PcCoCl_2$ mit Alkalicyanid in Wasser. $[PcCo(III)CN]_n$ (3) konnte auch durch Abspaltung von NaCN aus der monomeren Verbindung $Na[PcCo(CN)_2]$ erhalten werden. Die Umsetzung von PcFe mit KCN unter Stickstoff lieferte $H[PcFe(II)CN]_n$ (5).

Cyanoverbrückte Chrom- oder Mangan-Verbindungen sind bislang noch nicht beschrieben worden. Dagegen konnten die SCN^- bzw. N_3^--verbrückten Komplexe Thiocyaninatobis(acetylacetonato)-mangan(III) und Azidobis(acetylacetonato)mangan(III) dargestellt und deren polymere Struktur durch Röntgenstrukturana-

lysen bestätigt werden[197,198].

IR-Spektren von Übergangsmetall-Cyaniden besitzen eine charakteristische CN-Valenzschwingungsfrequenz im Bereich um 2100 cm^{-1}. Die Lage dieser Absorption wird beeinflußt von dem Ausmaß der M-C-π-Bindung, und damit von der Fähigkeit des Metalles d-Elektronen an das Kohlenstoffatom abzugeben. Diese wiederum wird durch die Menge der negativen Ladungen am Zentralatom bestimmt.

$$\underset{\text{I}}{M{-}C{\equiv}N} \longleftrightarrow \underset{\text{II}}{M^{+}{=}C{=}N^{-}}$$

Metalle in hohen Oxidationsstufen erniedrigen die Anzahl der negativen Ladungsmenge am Zentralatom und verringern somit den Beitrag der Grenzstruktur II[199]. Die daraus resulierende Erhöhung der ν(CN) wurde experimentell an einer Reihe von Metallhexacyaniden bestätigt[200,201].

4.2.2 Cyanidhaltige Manganverbindungen

4.2.2.1 Vorbemerkungen

Die erste Synthese einer cyanidhaltigen Phthalocyaninatomangan-Verbindung wurde - ohne Angabe der Reaktionsbedingungen - von Lever beschrieben. Danach setzt sich PcMn in (wässriger) methanolischer KCN-Lösung zu einer Verbindung der Zusammensetzung PcMn(CN)OH um. Zur Charakterisierung dieser Verbindung wurde nur der Wert für das magnetischen Moment ($\mu_{eff.}$ = 3,88)

angegeben. Das Zentralatom soll in diesem Komplex hexakoordiniert und in der vierwertigen Oxidationsstufe vorliegen [175]. Die Existenz von $PcMn^{4+}$-Verbindungen ist jedoch bis heute noch umstritten (vgl. Kap. 4.1.1).

Nach einer Vorschrift von Yamamoto[179] bildet sich dagegen bei der analogen Umsetzung PcMn mit NaCN-gesättigtem Ethanol unter Rückfluß ein Produkt das als $Na[PcMn(CN)_2]$ formuliert wurde. Die Durchführung dieser Reaktion unter Stickstoff und bei Raumtemperatur liefert Na[PcMn(EtOH)CN].

Zur Charaktertisierung beider Produkte wurde neben Elementaranalysen núr UV/VIS-Spektren angegeben. Diese Spektren stammen jedoch nicht von den isolierten Produkten, sondern sind direkt an frisch in der UV-Küvette angefertigten Lösungen von PcMn in NaCN-gesättigten Ethanol gemessen worden[179].

Als Ausgangsverbindung zur Darstellung von $[PcMnCN]_n$ bietet sich die Verbindung PcMnCl an, welche durch Oxidation von PcMn mit Thionylchlorid in Nitrobenzol unter Schutzgas erhalten werden kann. Durch Substitution sollte es möglich sein Cl^- gegen den stärkeren Liganden CN^- auszutauschen.

4.2.2.2 Synthese und Eigenschaften von Natrium- und Kaliumdicyano(phthalocyaninato)mangan(III) $Na[PcMn(CN)_2]$ (29a) und $K[PcMn(CN)_2]$ (29b)

Aufgrund der in Kap. 4.2.2.1 geschilderten, widersprüchlichen Ergebnisse schien es zunächst sinnvoll die Literaturvorschriften experimentell nachzuprüfen und die Zusammensetzung der dar-

gestellten Produkte eindeutig zu charakterisieren.

Entsprechend der Vorschrift von Yamamoto[179] zur Synthese von $Na[PcMn(CN)_2]$ wurde PcMn in NaCN-gesättigtem Ethanol 2 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend abfiltriert, dreimal mit Wasser und Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Diese Darstellungsmethode lieferte jedoch nicht das gewünschte Produkt, sondern - wie sich später herausstellte (siehe Kap. 4.2.2.2) - ein Gemisch aus $[PcMnCN]_n$, wenig Monomer und unbekannten Verunreinigungen. Die Bildung von $[PcMnCN]_n$ ist auch zu erwarten, da $Na[PcMn(CN)_2]$ 29a teilweise schon beim Waschen mit Wasser, unter NaCN-Abspaltung polymerisiert. Noch vorhandenes Monomer wird bei der anschliessenden Behandlung mit Aceton herausgelöst. Schon bei der Umsetzung von PcMn und Cyanid in nicht absolutem Ethanol entsteht (verunreinigtes) $[PcMnCN]_n$. Die von Lever beschriebene Verbindung PcMn(CN)OH (s.o.), ist vermutlich ebenfalls durch eine Cyanidabspaltung aus $K[PcMn(CN)_2]$ enstanden und mit $[PcMnCN]_n$ identisch. Aufgrund fehlender Literaturdaten kann dies jedoch nicht nachgeprüft werden.

Yamamoto's angegebene, nur durch Elementaranalysen belegte Zusammensetzung $Na[PcMn(CN)_2]$ ohne Kristallsolvens ist unwahrscheinlich, da bei allen bisher bekannten Verbindungen dieser Stöchiometrie $M'[PcM(CN)_2]$ [M' = Na, K; M = Co[127], Fe[128], Cr (vgl. Kap. 4.2.3.2)] das Alkaliion M' durch Lösungsmittelmoleküle solvatisiert und damit stabilisiert wird. Dieses Verhalten wurde durch die unten beschriebene Darstellung dieser entsprechenden Manganverbindung auf anderem Wege bestätigt.

Erfolgsversprechender erschien zunächst die Synthese des Komplexes Na[PcMn(II)(EtOH)CN] (28a) der nach Yamamoto durch Umsetzung von PcMn mit ethanolischer NaCN-Lösung unter N_2 bei Raumtemperatur erhalten werden kann. Das in Ethanol vollständig gelöste, extrem luftempfindliche Produkt wurde durch Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum isoliert.

Ein unter Argon aufgenommenes IR-Spektrum dieses Rohproduktes zeigt neben einer Bande vom freien Cyanid herrührt eine Absorption bei 2080 cm^{-1}, die im CN-Valenzbereich von Mn^{2+}-Verbindungen mit einer terminalen Cyanogruppe liegt[201] und für eine Bildung der Verbindung Na[PcMn(II)(EtOH)CN] (28a) spricht. Beim Waschen der grünen Verbindung mit (Stickstoff-gesättigtem) Wasser - nach Literaturvorschrift - wurde diese jedoch sofort in ein tiefblaues Pulver umgewandelt. Das IR-Spektrum des im Vakuum getrockneten Festkörper zeigt, neben einer nur noch sehr schwachen ν(CN) bei 2060 cm^{-1}, eine neue Bande im OH-Schwingungsbereich bei 3560 cm^{-1}, die vermutlich auf eine Koordination von Wasser zurückzuführen ist. Neben den IR-Spektrum sprechen auch die viel zu niedrigen C, H, N-Werte der Elementaranalyse und die Unlöslichkeit dieses Produktes in Aceton und Ethanol gegen eine ionisch aufgebaute Verbindung der Zusammensetzung Na[PcMn(II)(EtOH)CN].

Wegen der Zersetzlichkeit von 28a in Wasser mußte die Literaturvorschrift abgeändert und auf das Waschen mit diesem Lösungsmittel (zur Entfernung des überschüssigen Cyanid) verzichtet werden. Dies gelingt durch Umsetzung von PcMn mit äquimolaren Mengen KCN (ca. 20% Überschuß) - bei Raumtemperatur 4 d in Ethanol. Bei Verwendung von KCN als Ausgangsprodukt

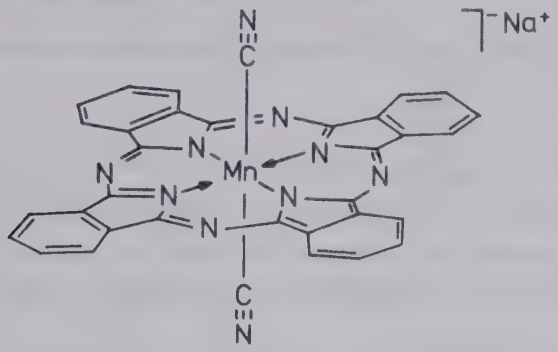
fällt das Produkt als extrem luftempfindlicher, metallisch-glänzender, grüner Niederschlag aus und kann durch Abfiltrieren von gelöstem, überschüssigen Cyanid abgetrennt werden. Anschliessend wird mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das IR-Spektrum der isolierten Verbindung zeigt neben einer ν(CN) bei 2077 cm^{-1} zwei Banden im OH-Bereich (3600 und 3640 cm^{-1}), die vermutlich jeweils von einem als Kristallsolvens vorliegenden und einem koordinierten Ethanolmolekül stammen. Bei trockenem Erhitzen dieser Verbindung 2 h auf ca. 140°C im Vakuum konnte abgespaltenes Ethanol durch Ausfrieren in flüssigem Stickstoff aufgefangen, und ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.
Der zurückbleibende Festkörper weist im IR-Spektrum neben der unveränderten CN-Bande bei 2077 cm^{-1} nur noch eine Absorption im OH-Bereich bei 3600 cm^{-1} auf, was auf die Entfernung der im Kristallgitter gebundenen Ethanolmoleküle zurückzuführen ist.

Weitere Untersuchungen wurden wegen der extremen Luftempfindlichkeit dieser Verbindung nicht durchgeführt. Die gefundenen Untersuchsergebnisse sind jedoch in Übereinstimmung mit der Zusammensetzung K[PcMn(II)(EtOH)CN] · x EtOH (28b).

Wird über den Gasraum der Reaktionslösung von PcMn und stöchiometrischen Mengen NaCN, bzw. KCN (ca. 20% Überschuß) in Ethanol nach 7 d rühren (vergl. oben) Sauerstoff oder Luft eingeleitet, so erfolgt eine Oxidation des Zentralatom Mn^{2+} zu Mn^{3+} (wird das Natriumsalz verwendet, so kann - vor der Umsetzung mit Sauerstoff - der in Ethanol vollständig gelöste Mn^{2+}-Kom-

plex 28a durch Filtrieren von eventuell unumgesetzten PcMn abgetrennt werden). Die durch Diffusion von Sauerstoff in die Lösung fortschreitende Umsetzung ist an einem Farbumschlag von olivgrün nach blaugrün zu erkennen. Gleichzeitig fallen, in Gegenwart des in der Lösung noch vorhandenen Cyanids die Komplexe $Na[PcMn(CN)_2]\cdot n$ EtOH (29a) (n = 1-2) bzw. $K[PcMn(CN)_2]$ 2 EtOH (29b) als kristalline Verbindungen aus (29a : dünne Nadeln; 29b : kubische Kristalle). Nach vollständiger Umsetzung wird unter Stickstoff abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die gute Löslichkeit dieser Verbindungen in polaren Lösungsmittel (z.B. Aceton) ist ein erster Hinweis auf die Struktur eines komplexen Anions:



Die hygroskopischen, paramagnetischen Komplexe 29a,b zersetzen sich langsam an der Luft und müssen daher unter Schutzgas aufbewahrt werden.

29a,b sind durch Elementaranalyse, Thermoanalyse, IR-, FIR- und UV/VIS-Spektroskopie charakterisiert worden. Da das Natriumsalz 29a je nach Ansatz unterschiedliche Mengen an Solvensmolekülen enthält beschränken sich die angegebenen TG/DTA-Daten

deshalb auf die entsprechende Kaliumverbindung 29b.

Während der simultanen TG/DTA-Messung von 29b wird zwischen 130 und 190°C der theoretische Wert des endothermen Massenverlustes der beiden Ethanolmoleküle gefunden. Die Abspaltung erfolgt in zwei eng benachbarten Stufen im Verhältnis von 1 : 1. Durch Kondensation der flüchtigen Zersetzungsprodukte konnte Ethanol mittels ^{1}H-NMR nachgewiesen werden. Die Gewichtsabnahme entsprechend einer Cyanidgruppe erfolgt in einer weiteren endothermen Stufe zwischen 240 und 380°C. Der dann aus der TG entnommene Rückstand unbekannter Zusammensetzung zeigt im IR-Spektrum neben den für PcMn charakteristischen Banden eine Absorption bei 2170 cm^{-1}, die nach der Extraktion mit Wasser verschwindet. Eine Ringcyanisierung kann somit ausgeschlossen werden.

Die UV-Spektren von 29a,b aufgenommen in DMF sind mit dem in der Literatur angegebenen Spektrum für $Na[PcMn(CN)_2]$ identisch. Dieses wurde jedoch durch Lösen von PcMn in NaCN-gesättigtem Ethanol direkt in der UV-Küvette erhalten (vgl. Kap.4.2.2.1).

Die IR-Spektren der Komplexe 29a,b (vgl. Abb. 35, 36) weisen charakteristische Banden bei 2120 bzw. 2114 cm^{-1} auf, die der CN-Valenzfrequenz zugeordnet werden können. Diese Absorptionen liegen im Bereich der für Mn^{3+}-Verbindungen mit terminalen Cyanogruppen erwartet wird[200,201].

Entsprechend der in Kap. 4.2.1 erwähnten Abhängigkeit der Cyanidfrequenz von der Oxidationsstufe des Zentralmetalls besitzen die Mn^{3+}-Komplexe 29a,b gegenüber den entsprechenden

Mn^{2+}-Komplexen eine um 35 Wellenzahlen zu höherer Energie verschobene ν(CN).

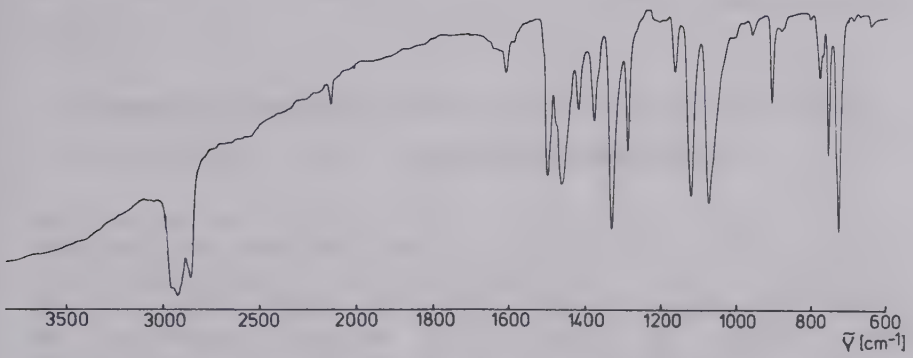


Abb. 35: IR-Spektrum (Nujol) von $Na[PcMn(CN)_2]\cdot n$ EtOH (29a)

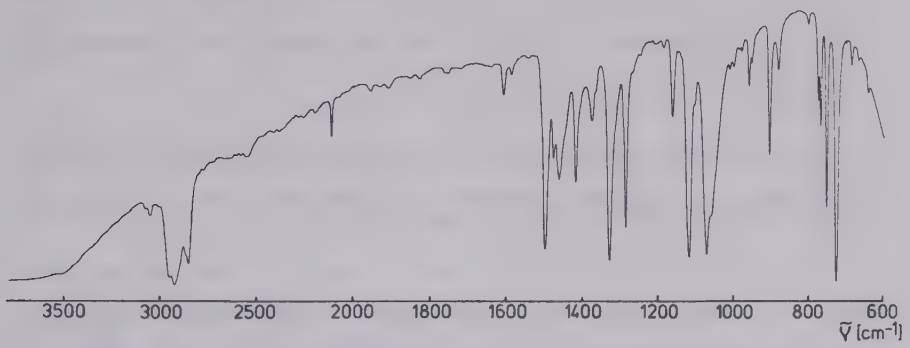


Abb. 36: IR-Spektrum (Nujol) von $K[PcMn(CN)_2]\cdot 2$ EtOH (29b)

Die FIR-Spektren der Komplexe 29a,b zeigen gegenüber den Vergleichsverbindungen MnPcCl und MnPc neue intensive Absorptionen bei 351 bzw. 349 cm^{-1} die im Bereich der Mn(III)-C-Valenzfrequenz liegen. Eine im Spektrum der entsprechenden Cobaltverbindung ebenfalls bei 348 cm^{-1} auftretende starke Bande wurde der M-C-Valenzfrequenz zugeordnet. Andere zum Vergleich heran-

gezogene PcMn-Komplexe ohne M-C-Verknüpfung absorbieren jedoch teilweise im gleichen Bereich und erschweren somit die Zuordnung dieser Bande.

4.2.2.3 Darstellung und Eigenschaften von μ-Cyano(phthalocyaninato)mangan(III) (21)

Wie in Abschnitt 4.2.2.2 erwähnt spalten die Komplexe $M'[PcMn(CN)_2]$ (29) schon beim Waschen mit Wasser Alkalcyanid ab, unter Bildung von $[PcMnCN]_n$ (20). Um eine quantitative Umsetzung zu erreichen muß der Vorgang solange wiederholt werden, bis sich im Waschwasser kein Cyanid mehr nachweisen läßt. Eine schnellere Umsetzung wird durch Extraktion der Verbindungen 29 mit Wasser unter Schutzgas erreicht.

21 ist ebenfalls zugänglich durch Umsetzung von MnPcCl mit überschüssigen Cyanid in Wasser. Die FIR-Daten von PcMnCl sind

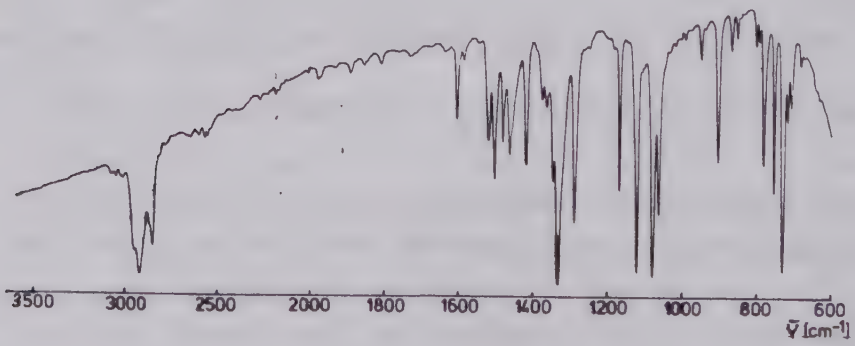


Abb. 37: IR-Spektrum (Nujol) von PcMnCl.

mit den in der Literatur angegebenen Werten identisch. Im Massenspektrum tritt bei m/e = 602 ein Peak entsprechend der Masse $PcMnCl^+$ auf. Das IR-Spektrum von PcMnCl ist in Abb. 37 dargestellt.

$[PcMnCN]_n$ (21) ist luftstabil und in allen gängigen nichtkoordinierenden organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Nach der Elementaranalyse und Thermogravimetrie enthält diese Verbindung noch etwa ein Mol Wasser pro $[PcMnCN]_n$-Einheit. Dieses wird während der simultanen TG/DTA-Messung in einer endothermen Stufe zwischen 90 und 190°C abgespalten. Dieser niedrige Temperaturbereich spricht gegen eine Koordination des Wasser. Die endotherme Gewichtsabnahme der darauffolgenden zweiten Stufe (190 - 390°C) entspricht dem Massenverlust der axial gebundenen Cyanogruppe. Der dann aus der TG entnommene Rückstand wurde IR-spektroskopisch als ß-MnPc identifiziert.

Das IR-Spektrum von 21 (Abb. 38) zeigt eine CN-Valenzschwingungsfrequenz bei 2133 cm^{-1} .Dieser Wert ist im Vergleich zu den monomeren Verbindungen $K[PcMn(CN)_2]\cdot 2$ EtOH (29b) und $K_3Mn(CN)_6$ mit endständigen CN-Gruppen um etwa 20 Wellenzahlen zu höherer Energie verschoben (vgl. Tab. 9, Kap. 4.2.3).

Ein Anstieg der ν(CN) bei der Bildung cyanoüberbrückter Komplexe aus Verbindungen mit terminalen CN-Gruppen konnte von Haim anhand zahlreichen Beispiele demonstriert und mit Hilfe von Schwingungsanalysen rechnerisch belegt werden[202]. Auch die schon erwähnte polymere Verbindung $[PcCoCN]_n$ (3) besitzt eine um 28 cm^{-1} Wellenzahlen höhere CN-Valenzfrequenz als die Ver-

gleichsverbindung $Na[PcCo(CN)_2]$ [127].

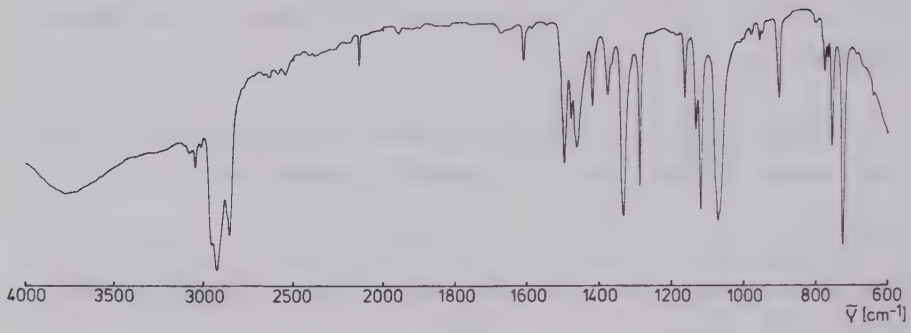


Abb. 38: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcMnCN]_n$ (21)

Charakteristisch für die Bildung der Polymeren ist ausserdem die Frequenzerniedrigung der in den Monomeren bei 728 cm^{-1} auftretenden C-H out of plane Schwingung der peripheren H-Atome am Phthalocyaninring. Dieser Effekt wurde erstmals bei den entsprechenden Cobaltverbindungen beobachtet und der Wechselwirkung der peripheren Bereiche benachbarter Stapel zugeschrieben.
Die breiten Absorptionen im Bereich zwischen 3400 und 4000 cm^{-1} bzw. 1630 und 1690 cm^{-1} sind auf das Kristallwasser zurückzuführen[210].

Eine Spaltung des Polymers $[PcMnCN]_n$ (21) in monomere Einheiten gelingt in überschüßigem Pyridin. Der nach 14 d bei 95°C gebildete Komplex PcMn(py)CN (30) wurde durch Elementaranalyse, IR-Spektrum und Thermogravimetrie charakterisiert.

Während der thermische Analyse von 30 wird zwischen 80 bis 210°C eine Gewichtsabnahme von 11,1% gefunden die dem berechneten Massenverlust des Pyridins entspricht (11,8%). In einer gleich anschliessenden Stufe bis 350°C erfolgt ein Gewichtsverlust entsprechend einer Cyanogruppe; zurück bleibt ß-PcMn.

Das IR-Spektrum von PcMn(py)CN (30) (Abb. 39) zeigt gegenüber $[PcMnCN]_n$ neben den neu auftretenden Banden, die auf den Pyridinliganden zurückzuführen sind (z.B. 1595, 1485, 1441, 1217, 735 cm^{-1}), eine Verschiebung der ν(CN) nach tieferen Wellenzahlen (2120 cm^{-1}). Dieses Verhalten ist mit den analogen Cobalt-Komplexen vergleichbar und wird aufgrund der Kopplung der Mn-C- und C≡N-Bindung erwartet (vgl. Kap. 4.2.1).

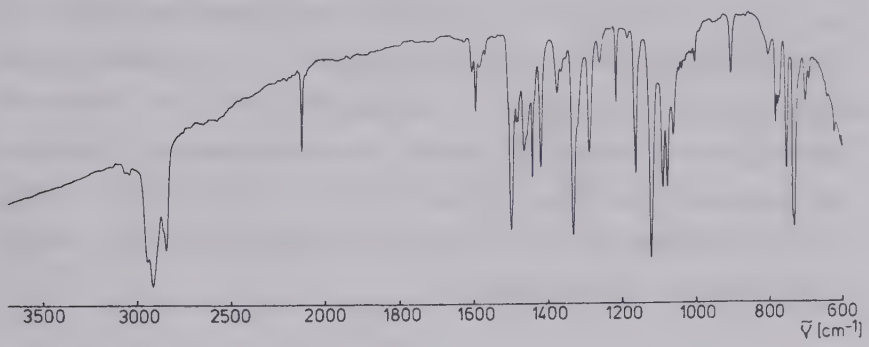


Abb. 39: IR-Spektrum (Nujol) von PcMn(py)CN (30).

So bewirkt ein starker 6-Donorligand in trans-Stellung zur CN^--Gruppe - verglichen mit einem Schwächeren (z.B. das koordinativ gebundenes N-Atom der C≡N-Gruppe im Polymer) - eine höhere Elektronendichte am Zentralatom. Dies hat eine Zunahme des M-C-

π-Bindungsanteils und somit eine Erniedrigung der CN-Valenzfrequenz zur Folge.

Die charakteristische C-H out of plane-Schwingung von 30 ist im Vergleich zum Polymer 21 um 5 cm^{-1} nach höherer Energie verschoben und liegt damit entsprechend den Monomeren 28 bei 728 cm^{-1}.

Magnetmessungen an $[PcMnCN]_n$ ergaben im Bereich zwischen -180°C und 20°C ein nahezu temperaturunabhängiges magnetisches Moment von μ_{eff} = 4,1 B.M.. (Diamagnetische Korrektur χ_{mol} = $450 \cdot 10^{-6}$ cgs[203]).

Für monomere Mn^{3+}- high spin Komplexe wird gewöhnlich ein experimenteller Wert zwischen 4.9 und 5,0 B.M. gefunden[204], der nahezu dem theoretischen berechneten spin only-Wert entspricht (z.B. $MnTPP(CH_3Cl)CN$: μ_{eff} = 4.9 B.M.[205]). Ein magnetisches Moment kleiner als 4,9 B.M. ist möglicherweise auf eine antiferromagnetische Kopplung der Mn^{3+}-Ionen über den Brückenliganden zurückzuführen[206]. So besitzt der polymere N_3^--Komplex Azido(bisacetylacetonato)mangan(III) ein erniedrigtes magnetisches Moment von 4,4 B.M.[197].

4.2.3 Cyanidhaltige Chromverbindungen

4.2.3.1 Vorbemerkungen

Der Phthalocyaninato-Komplex K[PcCr(OH)CN] mit dreiwertigem Chrom als Zentralatom und der Cyanogruppe als axialem Liganden läßt nach Lever durch Erhitzen von PcCrOH und KCN in Methanol/Butanol unter Rückfluß darstellen. Die Verbindung wurde IR- und UV-spektroskopisch untersucht ($\nu_{C\equiv N}$ = 2137 cm^{-1}). Anhand der UV-Spektren schließt Lever, daß sich aus K[PcCr(OH)CN] in Gegenwart von überschüssigem Cyanid der Komplex $K[PcCr(CN)_2]$ bildet. Es gelang ihm jedoch nicht diese Verbindung zu isolieren [173].

Als Ausgangsprodukt zur Darstellung von $[PcCrCN]_n$ erscheint neben $K[PcCr(CN)_2]$ die Verbindung Dichloro(phthalocyaninato)-chrom(III) $Pc^{1-}Cr^{3+}Cl_2^{2-}$ geeignet, welche durch Oxidation von PcCr mit Thionylchlorid in Nitrobenzol erhalten werden kann. $PcCrCl_2$ stellt ein 2-Elektronenübertragungsprodukt von PcCr dar, in dem der Makrozyklus als Radikalkation formuliert werden muß[157]:

$$PcCr \xrightarrow{Ox.} Pc^{2-}Cr^{3+} \xrightarrow{Ox.} Pc^{1-}Cr^{3+}$$

Von der entsprechenden Cobaltverbindung $PcCoCl_2$ und von $Pc^{1-}Li^{1+}$ ist bekannt, daß solche Pc^{1-} Radikalkationen in Spuren von protischen Lösungsmittel zu Pc^{2-} reduziert werden[126]. $Pc^{1-}Cr^{3+}Cl_2^{2-}$ könnte daher als Lieferant für eine $PcCr^{3+}$-Einheit dienen.

4.2.3.2 Synthese und Eigenschaften der Komplexe Kalium[cyano(ethanol)(phthalocyaninato)]chrom(II) (31b) und Natrium- bzw. Kalium[dicyano(phthalocyaninato)chrom(III)] (32a,b).

Rührt man PcCr unter Stickstoff in Ethanol mit der 2,5 molaren Menge an Alkalicyanid 7 Tage bei Raumtemperatur, so bildet sich eine tiefblaue Lösung der Komplexe $M[PcCr(EtOH)CN]\cdot EtOH\cdot H_2O$ ($M = Na^+, K^+$) (31a,b). Das Kaliumsalz 31b fällt teilweise als metallisch glänzender, violetter Niederschlag aus und kann abfiltriert werden. 31a befindet sich dagegen vollständig in Lösung und wird durch Filtration von eventuell unumgesetzten PcCr abgetrennt werden. Es hat sich gezeigt, daß nach 7 d Reaktionszeit nur noch Spuren von Feststoffen in der Fritte zurückbleiben.

Wird über die noch cyanidhaltigen ethanolischen Reaktionslösungen der Komplexe 31a bzw. 31b - ohne diese vorher zu isolieren - kurze Zeit Luft eingeleitet, so werden diese zu Verbindungen der Zusammensetzung $M[PcCr(CN)_2]\cdot 2H_2O\cdot EtOH$ ($M = Na,K$) (32a,b) oxidiert. Die fortschreitenden Umsetzung ist leicht an einem Farbumschlag von tiefblau nach grün und dem gleichzeitigen Ausfallen von schwarzgrünen, hygroskopischen Nadeln zu erkennen. Daß 32a,b nur in Gegenwart von überschüßigem Cyanid beständig sind, zeigt sich nach dem Waschen mit Ethanol am veränderten IR-Spektrum, bei gleichzeitiger Verschiebung der Cyanidfrequenz. Dies ist auf die Abspaltung einer Cyanidgruppe zurückzuführen. Die von Lever für die Komplexverbindung $K[PcCr(OH)CN]$[173] angegebene CN-Valenzfrequenz stimmt mit der

ν(CN) des so erhaltenen Produktes überein. Nach dem Abfiltrieren werden die Kristalle daher ausschließlich mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die acetonlöslichen paramagnetischen Komplexe 32 sind hygroskopisch und müssen daher unter Ausschluß von Feuchtigkeit aufbewahrt werden.

4.2.3.3 Spektroskopische Untersuchungen an den Komplexen 31 und 32.

Aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit von 31a,b mußte zur Aufnahme eines IR-Spektrums, die Nujolverreibung der isolierten Verbindung 31b, unter Schutzgas durchgeführt werden. Dazu wurde die Substanz in ein Schlenkrohr gebracht, stickstoffgesättigtes Nujol zugegeben und mit einem Glasstab verrieben. Anschließend wurden die NaCl-Platten in das jetzt waagrecht befestigte Schlenkrohr gelegt und die Verreibung mit Hilfe eines Spatels auf die NaCl-Fenster gebracht. Eine Oxidation dieser Verbindung ist leicht am Farbumschlag von tiefblau nach hellgrün zu erkennen.

Die in Abb. 40-42 dargestellten IR-Spektren der Produkte 31b und 32a,b zeigen um 2100 cm^{-1} charakteristische Banden, die den Cyanid-Valenzschwingungen zugeordnet werden können.
In den Spektren von 32a und 32b liegen diese Absorptionen mit 2133 bzw. 2122 cm^{-1}, in dem Bereich der für terminale, Chrom(III)-gebundene Cyanogruppen erwartet wird [196,199].

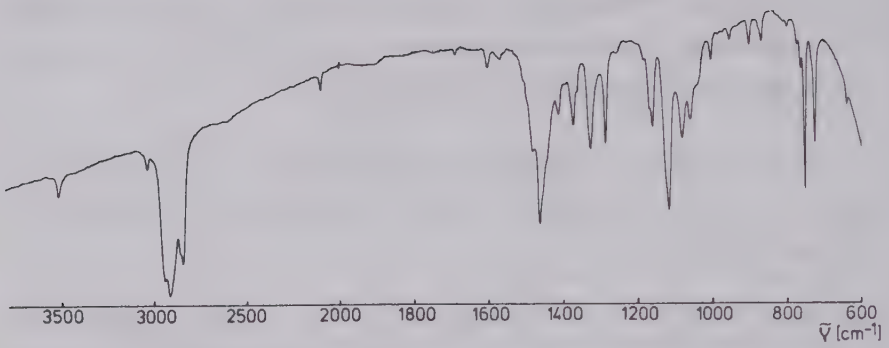


Abb. 40: IR-Spektrum (Nujol) von K[PcCr(EtOH)CN] (31b).

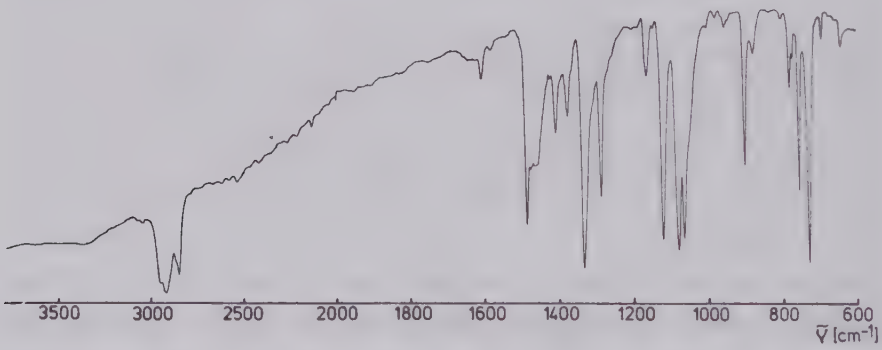


Abb. 41: IR-Spektrum (Nujol) von Na[PcCr$(CN)_2$] (32a).

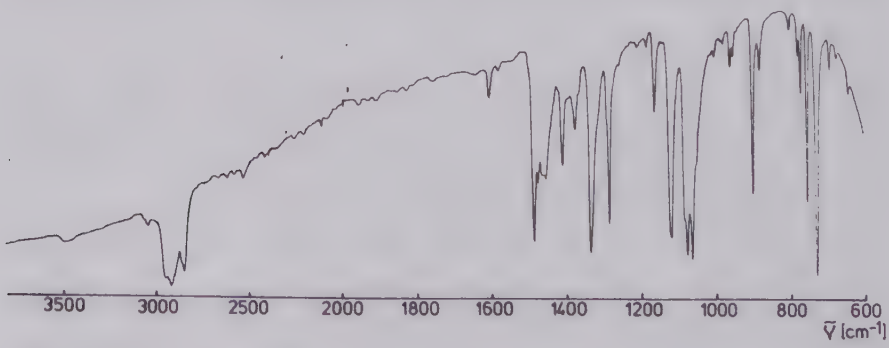


Abb. 42: IR-Spektrum (Nujol) von K[PcCr$(CN)_2$] (32b).

Ein Vergleich der in Tab. 9 aufgelisteten CN-Valenzfrequenzen hexakoordinierter Verbindungen des Typs $K_3M(CN)_6$ und $K[PcM(CN)_2]$ zeigt, daß Lage dieser Absorption in erster Näherung nur vom Zentralmetall bestimmt wird. Der Pc-Ligand besitzt somit einen geringen (oder ähnlichen) Einfluß auf die ν(CN) wie die vier äquatorialen Cyanogruppen.

Tab.9 : CN-Valenzfrequenzen hexakoordinierter Metallkomplexe.

Verbindung	ν(CN) [cm^{-1}]	Ref.	Verbindung	ν(CN) [cm^{-1}]	Ref.
$K_3Cr(CN)_6$	2128	200	$K[PcCr(CN)_2]$ (32b)	2122	a)
$K_3Mn(CN)_6$	2112	200	$K[PcMn(CN)_2]$ (29b)	2114	a)
$K_3Fe(CN)_6$	2118	200	$K[PcFe(CN)_2]$ (4)	2112	128
$K_3Co(CN)_6$	2129	200	$K[PcCo(CN)_2]$ (3)	2130	127

a) diese Arbeit

Auffällig in den IR-Spektren von 32a,b sind die vergleichsweise schwachen CN-Absorptionen. Die Intensität der CN-Valenzschwingung ist nach Jones ein Kriterium für das Ausmaß der M-C-π-Bindung und nimmt bei den Komplexen $K_3M(CN)_6$ mit steigender Elektronenzahl in der Reihe Cr, Mn, Fe, Co zu. So besitzt die ν(CN) der Verbindung $K_3Co(CN)_6$ einen rund 10 mal höheren Extinktionskoeffizienten als der entprechende Chromkomplex. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den für die Verbindungen 29, 31b und 32 gefundenen relativen Intensitäten[200].

Das IR-Spektrum des Cr(II)-Komplexes K[PcCr(EtOH)CN] ((31b) zeigt wie erwartet eine mit 2103 cm^{-1} um 20-30 Wellenzahlen niedrigere CN-Valenzfrequenz als die entsprechenden Cr(III)-Komplexe 32 (vgl. Kap. 4.2.1)
Die OH-Bande im Spektrum von 31b bei 3515 cm^{-1} ist vermutlich auf ein axial koordiniertes Ethanolmolekül zurückzuführen. Durch trockenes Erhitzen dieser Verbindung auf 200°C konnte abgespaltenes Ethanol ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Weitere Untersuchungen an 31b wurden aufgrund der schon erwähnten extremen Sauerstoffempfindlichkeit dieser Verbindungen nicht durchgeführt.

Die UV/VIS-Spektren der Komplexe 32 aufgenommen in DMF zeigen gegenüber den Chrom(II)komplexen PcCr und $PcCrL_2$, bis auf eine Aufspaltung der Soretbande, keine signifikanten Unterschiede (Abb. 43).

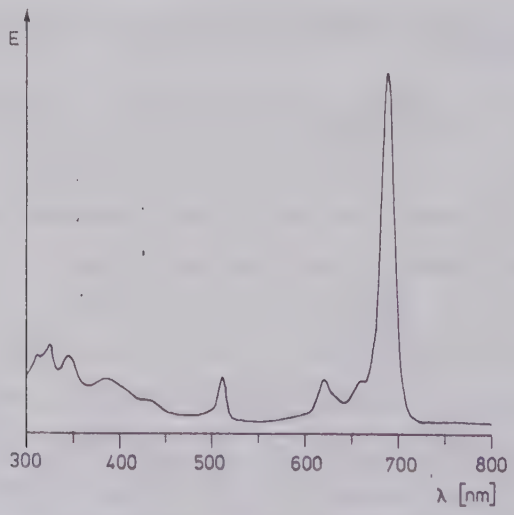


Abb. 43: UV/VIS-Spektrum (DMF) von $Na[PcCr(CN)_2]$ (32).

Elementaranalysen und TG/DTA Untersuchungen der Produkte 32a,b belegen die Zusammensetzungen $M[PcCr(CN)_2]\cdot 2H_2O\cdot EtOH$ (M = Na, K). Entsprechend den Cobalt-, Eisen-, und Manganverbindungen (vgl. Kap. 4.2.2.2) erfolgt hier wahrscheinlich eine Stabilisierung der Alkali-Ionen durch Wasser bzw. Ethanol. Die Abspaltung dieser Solvatmoleküle erfolgt bei der simultanen TG/DTA Messung in einer endothermen Stufe zwischen 115-180°C beobachtet und stimmt gut mit den berechneten Werten überein. Durch Kondensation der dabei entstehenden flüchtigen Zersetzungsprodukte konnte die Abspaltung von Ethanol ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestätigt werden.
Die Gewichtsabnahme einer weiteren Stufe zwischen 310-455°C entspricht dem Gewichtsverlust einer Cyanogruppe. Das IR-Spektrum des nach dieser zweiten Stufe zurückbleibenden Pulvers zeigt neben den für PcCr charakteristischen Banden eine Absorption bei 2223 cm^{-1}, die für Kohlenstoff-gebundene Cyanogruppen charakteristisch ist und daher für eine periphere Substitution am Phthalocyaninring spricht. Beim weiteren Erhitzen bis 550°C verschwindet diese Bande und als Rückstand bleibt ß-PcCr zurück. Eine quantitative Bestimmung dieser Abspaltung ist jedoch nicht möglich, da PcCr schon ab ca. 500°C zu sublimieren beginnt.

ESR-Messungen von 32 an polykristallinen Proben zeigen ein schwaches Signal beim g-Faktor des freien Elektrons.

Die FIR-Spektren von 32 weisen gegenüber $PcCrCl_2$ und der Ausgangsverbindung PcCr eine neue, sehr starke Absorption bei 352 bzw. 348 cm^{-1} auf, die im Bereich der ν(Cr(III)-C) liegt. Diese Bande wurde auch in den Spektren der entsprechenden

Mangan- und Cobaltkomplexe beobachtet und einer M-C-Streckschwingung zugeordnet (vgl. Kap. 4.2.2.2 und Lit. 126).

4.2.3.4 Darstellung und Eigenschaften von μ-Cyano(phthalocyaninato)chrom(II) (33) und -chrom(III) (20).

Extrahiert man die Komplexe M'[PcCr(CN)$_2$] (32) (M = Na, K) drei Tage mit Wasser, so bildet sich unter Abspaltung von Alkalicyanid quantitativ [PcCr(III)CN·1,5 H_2O]$_n$ (20). Das Cyanid kann im Wasserextrakt nachgewiesen werden. Der Rückstand in der Extraktionshülse ist im Gegensatz zu den Monomeren 32 in Aceton unlöslich.

20 ist ebenfalls durch Umsetzung von $PcCrCl_2$ mit Cyanid in Wasser erhältlich.

Das FIR-Spektrum der verwendeten Ausgangsverbindung $PcCrCl_2$ stimmt mit den in der Literatur angegebenen Daten überein. Im Massenspektrum treten bei m/e = 634, 599 und 564 Peaks auf die der Masse von $PcCrCl_2^+$, $PcCrCl^+$ und $PcCr^+$ entsprechen. Abb. 44 zeigt das IR-Spektrum von $PcCrCl_2$.

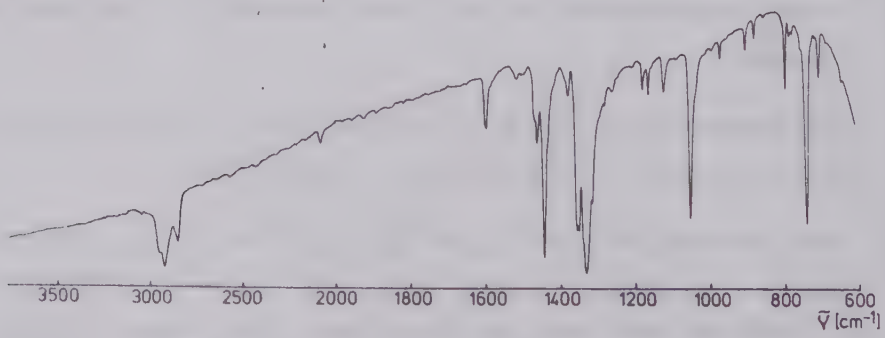


Abb. 44: IR-Spektrum (Nujol) von $PcCrCl_2$.

Löst man K[PcCr(II)(EtOH)CN] (31b) unter Schutzgas in stickstoffgesättigtem Wasser, und erhitzt 3 d auf 70°C, so entfärbt sich die anfangs tiefblaue Lösung und es fällt ein dunkelblauer Festkörper der Zusammensetzung $H[PcCr(II)CN]_n$ (33) aus.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von 33 besteht in der Umsetzung von PcCr mit KCN in einem Gemisch aus Wasser und wenigen Tropfen Ethanol. Erst nach Zugabe des Alkohols beginnt die Bildung des wasserlöslichen Komplexes 31b der sich nach 5 d bei 50-70°C - unter Ethanolabspaltung - quantitativ in $H[PcCr(II)CN]_n$ (33) umgewandelt und ausfällt.
Beide Polymere 33 und 20 sind luftstabil und in nichtkoordinierenden organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Eine im Hochvakuum getrocknete Probe von 33 enthält 2,5% Wasser, das während der Thermoanalyse in einen Schritt zwischen 80 und 225°C abgespalten wird. Dies entspricht einem molaren Verhältnis von H[PcCr(II)CN] : H_2O wie 1 : 1. Die Gewichtsabnahme der zweiten, endothermen Stufe mit einem Maximum bei 235°C, entspricht dem Gewichtsverlust einer HCN-Abspaltung. Der nach dieser Stufe entnommenen TG-Rückstandes von 33 wurde IR-spektroskopisch als ß-PcCr identifiziert.

Für 20 wurde aus der Sauerstoffbestimmung der Elementaranalyse ein Wasseranteil von ca. 1,5 Mol berechnet. Dieses wird zwischen 100 und 300°C abgespalten. Eine weitere endotherme Stufe (300-470°C) entspricht dem Massenverlust einer Cyanidgruppe; zurück bleibt ß-PcCr.
Die ESR-Spektren von 20 und 33 aufgenommen an einer polykristallinen Probe bei Raumtemperatur weisen, wie die Monomeren

32 schwache und breite Signale im Bereich vom g-Faktor des freien Elektrons auf.

Das IR-Spektrum von 33 zeigt eine typische Bande im N-H-Schwingungsbereich bei 3220 cm^{-1} (vgl. Abb. 45). Sehr ähnliche Absorptionen (um 3200 cm^{-1}), die auch bei den mit Säuren protonierten PcM-Komplexen H^+PcMX^- (M = Mg, Zn, Fe; X = Cl, Ac) auftreten, sind der der $N-H^+$-Streckschwingung zugeordnet

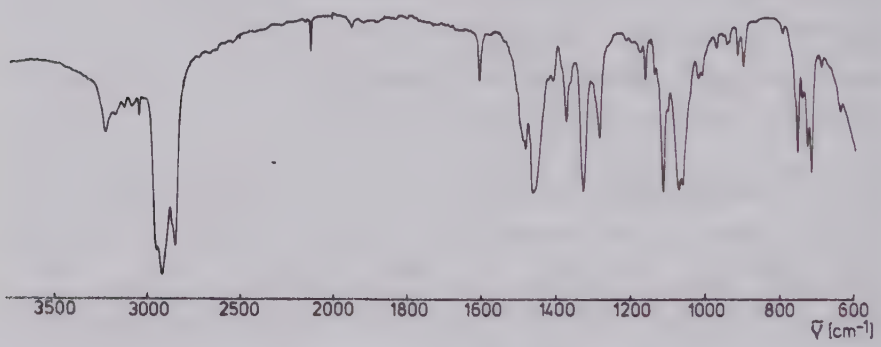


Abb. 45: IR-Spektrum (Nujol) von $H[PcCrCN]_n$ (33)

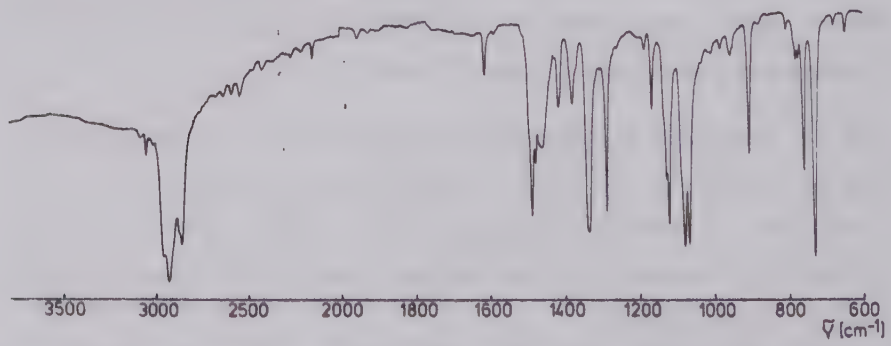


Abb. 46: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcCrCN]_n$ (20).

worden[207]. Die erst kürzlich untersuchten HCl-Addukte von Hemiporphyrazinatocobalt(II) $HpCo(HCl)_n$ (n = 1, 2) weisen ebenfalls diese charakteristische Absorptionsfrequenz auf[208].

Eine Protonierung des Makrozyklus kann sowohl an den äusseren Aza-Brücken-Stickstoffatomen als auch an den inneren Pyrrol-Stickstoffatomen erfolgen. Nur die Wechselwirkung der Protonen mit den inneren N-Atomen führt aufgrund der starken Beeinflußung des π-Systems und damit der Symmetrie des makrozyklischen Liganden zu einer signifikanten Änderung des IR-Spektrums[208]. Das gegenüber $[PcCrCN]_n$ (20) deutlich veränderte Spektrum von 33 (Abb. 46) spricht daher für eine Protonierung der Pyrrol-N-Atome.

33 und 20 weisen im IR-Spektrum CN-Valenzfrequenzen bei 2117 bzw. 2150 cm^{-1} auf. Diese Werte sind im Vergleich zu den monomeren Verbindungen 31b und 32 mit endständigen CN-Gruppen um etwa 20 Wellen-zahlen zu höherer Energie verschoben (vgl. Tab. 9).
Vergleicht man diese Frequenzerhöhung mit den entsprechenden Mangan- und Cobaltkomplexen (s. Kap. 4.2.2.3) so ist eine polymere Struktur naheliegend. Die Frequenzerniedrigung der C-H-out of plane-Schwingung peripherer H-Atome am Phthalocyaningerüst (vgl. Kap. 4.2.2.3) von 730 cm^{-1} (33) nach 725 cm^{-1} (20) ist ein weiterer Hinweis auf die polymere Struktur von 20.

Gleichzeitig mit Erhöhung der (C N) ist aufgrund der Kopplung der M-C und C≡N-Bindung ein Absinken der ν(M-C) zu erwarten[127,209]: Das FIR-Spektrum des Polymers 33 zeigt eine

mit 337 cm^{-1} eine deutlich niedrigere MC-Valenzschwingungsfrequenz als die Monomeren (350 cm^{-1}).
Die ν(M-C) des Cr-(II)-Komplexes 20 bei 352 cm^{-1} ist gegenüber dem entsprechenden Cr(III)-Komplex um 15 Wellenzahlen zu höherer Energie verschoben. Dieser Anstieg der ν(CN) ist aufgrund der Erhöhung negativer Ladungen am Zentralatom und der damit verbundenen Verstärkung der M-C-Bindung zu erwarten (vgl. Abschnitt 4.2.1)

Die CN-Valenzschwingungen der Monomere M'[PcCr$(CN)_2$] (32) und des Polymers 20 sind im Gegensatz zu den entsprechenden Manganverbindungen (M'[PcMn$(CN)_2$] (29) und 21) auch Ramanaktiv. 32 zeigt im CN-Valenzbereich des Resonanz-Raman-Spektrums eine Bande bei 2129 cm^{-1} (IR: 2122 cm^{-1}). Bei 20 (Abb. 47) tritt diese Absorption mit etwa doppelter Intensität bei 2152 cm^{-1} (IR: 2150 cm^{-1}) auf. Dies könnte ein weiterer Hinweis auf die

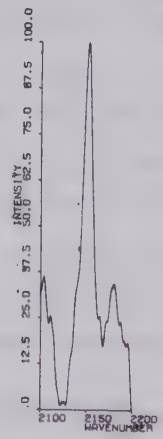


Abb. 47: Resonanz-Raman-Spektrum von $[PcCrCN]_n$, Anregungswellenlänge 482,5 nm.

Polymerstruktur sein. Die gegenüber den IR-Daten höhere Lage der ν(CN) im Ramanspektrum wurde auch bei andere Cyanoverbindungen beobachtet[210].

Die Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme der Komplexe $[PcCrCN]_n$ (20) und $H[PcCr(II)CN]_n$ (33) zeigen Reflexe, die bezüglich der Lage und den relativen Intensitäten mit $[PcCoCN]_n$ (3) identisch sind. 20 und 33 sind somit isostrukturell zu dem Polymeren 3 und 21 (siehe Tab. 10).

Tab. 10: Pulver-Röntgenbeugungsdaten der Komplexe 20, 33 und 3 (Netzebenenabstände in pm und rel. Intensitäten).

$H[PcCrCN]_n$ 33	$[PcCrCN]_n$ 20	$[PcMnCN]_n$ 21	$[PcCoCN]_n$[182] 3
1237 s	1253 vs	1246 vs	1249 vs
689 s	695 s	690 m	690 vs
625 w	625 w	620 w	622 w
561 w	561 w	575 w	577 w
528 m	533 m	535 m	538 m
512 sh	514 sh	517 sh	522 sh
414 w	415 w	413 w	414 w
347 s	349 m	352 m	351 s
338 s	339 m	343 m	341 s
316 w	316 w	316 w	316 w
302 w	305 w	305 w	306 w

4.2.4 Dotierungsversuche am $[PcCrCN]_n$ und $[PcMnCN]_n$

Die Behandlung der Polymeren nach bisher beschriebenen Verfahren[66,109,100] mit Ioddampf, Iodlösung oder durch Verreibung beider Komponenten führte zu keiner Dotierung. $[PcCrCN]_n$ (20) lässt sich jedoch während seiner Bildung aus dem Monomer in Gegenwart von Iod zu einer stabilen Verbindung der Zusammensetzung $[PcCrCN\ I_{1.1}]_n$ umsetzen.

Zur Dotierung von $[PcCrCN]_n$ (20) wurde $Na[PcCr(CN)_2]$ (32) zusammen mit der 3 molalen Menge I_2 unter Stickstoff im Soxhlet mit Wasser extrahiert. Das Produkt der Zusammensetzung $[PcCrCN\ I_x]_n$, mit einem maximalen Iodgehalt von x = 1,1 wird 6 h bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet, gleichzeitig wird freies Iod absublimiert.
Die analoge Umsetzung ausgehend von $Na[PcMn(CN)_2]$ (29) führt nach dem IR-Spektrum zu einer chemischen Reaktion mit dem Dotierungsmittel. Die ν(CN) verschwindet, und es treten gegenüber $Na[PcMn(CN)_2]$ (29) und $[PcMnCN]_n$ (21) neue Banden auf.

Das IR-Spektrum von $[PcCrCN\ I_{1.1}]_n$ ist mit dem Spektrum des undotierten Komplexes 20 identisch.
$[PcCrCN\ I_{1.1}]_n$ ist an der Luft bei Raumtemperatur über mehrere Wochen stabil. Während der TG von $[PcCrCN\ I_{1.1}]_n$ werden nur etwa 2/3 des Dotierungsmittel in einem Schritt zwischen 110°C und 240°C abgegeben; der Rückstand enthält nach dieser Stufe noch ca. 7% Iod. Dieser Iodgehalt der auch bei einer mit Benzol extrahierten Probe von $[PcCrCN\ I_{1.1}]_n$ gefunden wurde, ist vermutlich auf eine teilweise chemisch gebundenes Dotierungsmittels zurückzuführen.

Im Resonanz-Raman-Spektrum von $[PcCrCN\ I_{1.1}]_n$ wurden - trotz der mit anderen dotierten Verbindungen vergleichbaren thermischen Stabilität - im Bereich zwischen 100 und 250 cm^{-1} keine Absorptionen gefunden die auf eine I_3^- bzw. I_5^--Bildung oder auf freies I_2 hinweisen. Eine bei 199 cm^{-1} im auftretende intensive Bande zeigen ebenfalls die Spektren der undotierten Verbindungen $[PcCrCN]_n$.

Die magnetischen Eigenschaften von $[PcCrCN]_n$ (20) sind von W.E. Hatfield ausführlich untersucht worden. Demnach sind die Cr^{3+}-Ionen in der eindimensionalen PcCrCN-Polymerkette untereinander ferromagnetisch gekoppelt[211].

4.3 Gemischt-metallische Verbindungen der Zusammensetzung $[Pc(M_1,M_2)CN]_n$ [M_1,M_2 = Cr,Mn (22) und Co,Mn(23)][212]

4.3.1 Vorbemerkungen

Zweikernige cyanoverbrückte Dimetallverbindungen mit den Zentralatomen Eisen-Cobalt und Nickel-Cobalt sind bekannt. Der Nachweis der CN-Brückenfunktion in den dimeren Komplexen $Ba_3[(NC)_5Fe\text{-}CN\text{-}Co(CN)_5]$ und $NC(dpe)Ni\text{-}CN\text{-}Co(dmgH)_2Cl$ (dmgH = dimethylglyoximato, dpe = diphenylphosphinato)[213] erfolgte IR-spektroskopisch aufgrund der schon erwähnten CN-Valenzfrequenzunterschiede von endständigen und überbrückten CN-Gruppen (vgl. Kap. 4.2.1). Über polymere cyanoverbrückte Dimetallverbindungen ist dagegen noch nicht berichtet worden.

Die zur Darstellung von $[Pc(M_1,M_2)CN]_n$ notwendige, homogene Verteilung der Metallpaare M_1, M_2 sollte - vor der Umsetzung zum Polymer - durch eine Vermischung der beiden Metallkomplexe in Lösung möglich sein. Als Ausgangsverbindungen für die Komplexe 22 und 23 bieten sich daher neben $Na[PcCo(CN)_2]$ die in Abschnitt 4.2 untersuchten acetonlöslichen Monomere $M'[PcMn(CN)_2]$ (29) und $M'[PcCr(CN)_2]$ (32) (M' = Na, K) an.

4.3.2 Darstellung und Eigenschaften von $[Pc(M_1,M_2)CN]_n$ [M_1,M_2 = Cr,Mn (22) und Co,Mn(23)]

Wie anhand von Blindversuchen festgestellt wurde, lassen sich die in Abschnitt 4.2 beschriebenen Polymeren $[PcCr(III)CN]_n$ (20) und $[PcMn(III)CN]_n$ (21) auch durch Eintropfen der acetonischen Lösungen von $M'[PcMn(CN)_2]$ (29) und $M'[PcCr(CN)_2]$ (32) in heißes Wasser darstellen.

Elemenaranalysen, TG und Röntgenbeugungsdaten von 22 und 23 sind mit den unvermischten Polymeren 20 und 21 identisch.
Um die Monomeren $M'[PcMn(CN)_2]$ (29) und $M'[PcCr(CN)_2]$ (32) oder 29 und $Na[PcCo(CN)_2]$ vor ihrer Umsetzung zum Polymer unter Schutzgas in einem bestimmten Verhältnis miteinander zu vermischen, wurde eine spezielle Apparatur angefertigt (Abb. 48).

Die beiden Komponenten werden jeweils getrennt in einer mit Aceton gefüllten Stickstofffritte aufgeschlämmt. Anschliessend füllt man beide Lösungen nacheinander im gewünschten Volumensverhältnis in die mit einem Magnetkern versehene skalierte Glasfritte. Eine homogene Verteilung der eingestellten Mischung

ist von aussen mit Hilfe eines zweiten Magneten möglich. Zur Polymerisation lässt man die Lösung langsam in das mit heißem Wasser gefüllte Reaktionsgefäß eintropfen, wobei das Aceton verdampft und das Produkt als dunkelblau bis schwarzer Niederschlag ausfällt.

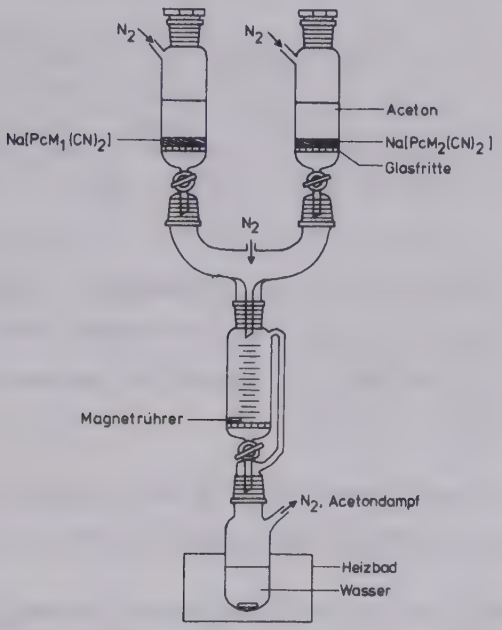


Abb. 48: Apparatur zur Darstellung von $[Pc(M_1,M_2)CN]_n$
$[M_1,M_2$ = Cr,Mn (22) und Co,Mn(23)]

Auf diese Weise wurden fünf Polymere mit jeweils unterschiedlichem M_1,M_2 Mischungsverhältnis dargestellt. Die Bestimmung des Metallgehaltes erfolgte wegen der unterschiedlichen Löslichkeit der Monomere in Aceton an drei ausgewählten Produkten durch Atomabsorption[214] (vgl. Tab. 11 und 12) Durch Vergleich dieser Werte mit den eingesetzten Volumina an Lösungsmitteln

konnten die übrigen M_1,M_2-Verhältnisse abgeschätzt werden. Zur Bestimmung von Co/Mn aus IR-Spektren siehe nächstes Kapitel.

4.3.3 Untersuchungen der Verbindungen $[Pc(M_1,M_2)CN]_n$ [M_1,M_2 = Cr,Mn (22) und Co,Mn(23)]

Die Elementar- und Thermoanalysen der Produkte 22 und 23 ergaben für die bei Raumtemperatur im Vakuum getrockneten Proben - analog den unvermischten Polymeren - einen Wassergehalt von etwa 1,5 Mol pro $Pc(M_1,M_2)CN$-Einheit. In der TG wird zwischen 90-300°C eine Gewichtsabnahme von ca. 7 % beobachtet, die dem berechneten Massenverlust des Wassers und einer Cyanidgruppe entspricht. Wegen des weiten Temperaturbereiches und der relativ geringen Abspaltung ist jedoch die genaue Bestimmung des Massenverlustes schwierig.

Die Röntgenpulverbeugungsdiagramme der Komplexe 22 und 23 sind mit denen von $[PcCoCN]_n$ identisch.

Die IR-Spektren von 22 und 23 (vgl. Abb. 49 und 50) weisen bis auf die veränderte CN-Valenzfrequenz die charakteristischen Banden beider Polymere $[PcM_1CN]_n$ und $[PcM_2CN]_n$ auf. Da die Spektren von $[PcMnCN]_n$ (21) und $[PcCrCN]_n$ (22) nahezu deckungsgleich sind läßt sich daraus das Cr/Mn-Verhältnis nicht bestimmen.

$[PcCoCN]_n$ (3) und $[PcMnCN]_n$ (21) unterscheiden sich jedoch durch eine von 900 nach 910 cm^{-1} verschobende Bande gleicher Intensität. Das Verhältnis beider Banden im Mischpolymer 23

bietet somit eine zusätzliche Möglichkeit zur Abschätzung des Co/Mn-Gehaltes.

Vergleicht man die CN-Valenzfrequenzen der Chrom-Mangan Verbindungen 22 untereinander, so verschiebt sich diese Absorption ausgehend von $[PcMnCN]_n$ (21) bei 2133 cm^{-1} mit zunehmendem Cr-Gehalt nach höheren Wellenzahlen. Ausserdem ist die ν(CN) der gemischten Komplexe gegenüber $[PcCrCN]_n$ (20) und $[PcMnCN]_n$ (21) deutlich verbreitert. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf eine statistische Verteilung beider Metalle im Polymer zurück-

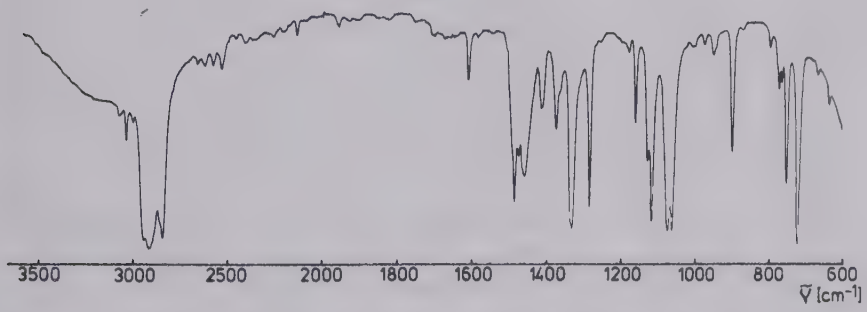


Abb. 49: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcCr_{0,61},Mn_{0,39}CN]_n$ (22a).

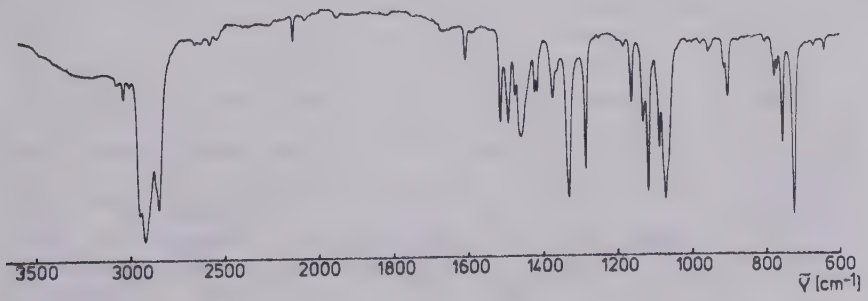


Abb. 50: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcCo_{0,37},Mn_{0,63}CN]_n$ (23d).

zuführen und kann als weiterer Hinweis für die polymere Struktur gewertet werden. Das IR-Spektrum eines Gemisches aus $[PcM_1CN]_n$ und $[PcM_2CN]_n$ ergab erwartungsgemäß zwei ν(CN)-Banden.

Im Gegensatz zu der schwachen Intensität der ν(CN) im IR-Spektrum zeigt das Resonanz-Raman-Spektrum von 22a eine starke Bande bei 2144 cm^{-1}.

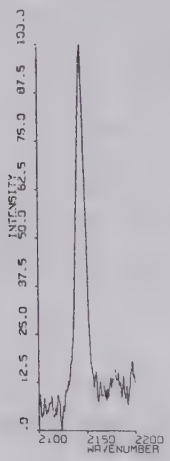


Abb. 51: Resonanz-Raman-Spektrum von 22a im CN-Valenzbereich (Erregerlinie 530,9 nm).

Ein anderes Verhalten wird in den IR-Spektren der Co,Mn-Komplexe 23 beobachtet (siehe Tab. 12). Bei hohem Cobalt bzw. Manganüberschuß zeigen die Spektren im CN-Bereich jeweils nur eine Bande entsprechend den Frequenzen der unvermischten Polymere $[PcCoCN]_n$ und $[PcMnCN]_n$ (2133 und 2158 cm^{-1}). Liegen Co und Mn in ähnliche Konzentrationen vor, so taucht eine zweite

Bande bei 2142 cm^{-1} auf; und schließlich bei einem Co:Mn-Verhältnis wie 1:2 (23) existiert nur noch diese eine CN-Bande.

Tab. 11: Mischungsverhältnisse und CN-Valenzfrequenzen der Komplexe 22a-e.

Komplex	Volumensverh. 29a : 32a in Aceton	Gehalt Cr; Mn[a)]	Verhältnis Cr : Mn	$\nu(C\equiv N)$ [cm^{-1}]
$[PcCrCN]_n$	1 : 0	-	1 : 0	2150
22a	20 : 1	5,46; 3,34	1 : 0.63	2143
22b	9 : 2	-	1 : 1	2142
22c	1 : 1	2,62; 6,58	1 : 2.5	2140
22d	2 : 9	0,64; 8,58	1 : 13,4	2133
22e	1 : 20	-	1 : 25	2133
$[PcMnCN]_n$	0 : 1	-	0 : 1	2133

Eine eindeutige Erklärung für dieses Phänomen wurde noch nicht gefunden. Das Auftreten einer relativ schmalen Bande bei 2142 cm^{-1} ist nicht mit einer statistischen Verteilung der Zentralatome wie bei den Cr,Mn-Komplexen 22 in Einklang zu bringen. Bei einer alternierenden Anordnung mit [Co-CN-Mn-CN-Mn-CN ...] - Ketten (Co:Mn = 1:2) liegen drei verschiedende Sorten von CN-Brücken vor, d.h. es wären bis zu drei unterschiedliche CN-Valenzfrequenzen zu erwarten. Nur eine ν(CN)-Bande könnte z.B. durch trimere Mn-CN-Co-NC-Mn -Einheiten er-

Tab. 12: Mischungsverhältnisse und CN-Valenzfrequenzen der Komplexe 23a-f.

Komplex	Volumensverh. 29a : 32a in Aceton	Gehalt Co; Mn	Verhältnis Co : Mn	ν(C≡N) [cm^{-1}]
$[PcCoCN]_n$	1 : 0	-	1 : 0	2155
23a	24 : 1	8,98; 0,22	1 : 0.63	2155
23b	8 : 1	-	20 : 1	2155
23c	5 : 1	-	10 : 1	2155
23d	1 : 3	3,27; 5,65	1 : 1,73	2143
23e	1 : 5	-	1 : 2,5	2143, 2133
23f	1 : 18	1,56; 7,94	1 : 5,1	2143, 2133
$[PcMnCN]_n$	0 : 1	-	0 : 1	2133

klärt werden. Da die Röntgenbeugungsdiagramme dieser gemischten Verbindungen mit dem polymeren $[PcCoCN]_n$ identisch sind müßten diese dreikernigen Komplexe über die Manganatome durch weitere Moleküle oder Ionen (z.B. Wasser) verknüpft sein, die in ihren atomaren Dimensionen mit der CN-Gruppe übereinstimmen.

4.4 Rhodanidhaltige Verbindungen

4.4.1 Vorbemerkungen

Die Koordination der SCN-Gruppe an ein Metallatom kann über das N-Atom, den Schwefel, oder gleichzeitig über beide Atome erfolgen. Normalerweise bevorzugen die Metalle Cr und Mn Metall-N-Bindungen. Zur Bestimmung des Bindungstyps von SCN in Metallkomplexen werden die unterschiedlichen Valenzfrequenzen im IR- und FIR-Bereich herangezogen[209].

Die ν(CN) in N-gebundenen Komplexen liegt gewöhnlich niedriger (ca. 2050 cm^{-1}) als in S-gebundenen Komplexen (ca. 2100 cm^{-1}). Überbrückte M-NCS-M-Komplexe zeigen teilweise CN-Valenzfrequenzen über 2100 cm^{-1}.

Für den ν(C-S)-Bereich werden die Werte mit 780-850 cm^{-1} (N-gebunden) bzw. 720-690 cm^{-1} (S-gebunden) angegeben[215]. Diese Banden sind jedoch schwach und werden meist von anderen Banden überlagert.

Als weiteres Kriterium wird von einigen Autoren die gegenüber der ν(M-S) zu höherer Energie verschobene ν(M-N) angegeben. Die Lage dieser Absorptionen hängen aber stark von dem jeweiligen Zentralatom und den übrigen Liganden ab.

Alle bisher bekannten Thiocyanatomangan(III)-komplexe sind N-gebunden oder über SCN-Brücken verknüpft. Die zugehörigen ν(CN)-Valenzfrequenzen einiger Verbindungen sind in Tab. 13 aufgelistet.

Tab.13: CN-Valenzfrequenz und Bindungstyp monomerer und polymerer Thiocyanatomangan(III)-Komplexe.

Verbindung	Bindungstyp	$\nu(C\equiv N)$ [cm^{-1}]	Ref.
$Mn(NCS)_2 \cdot 4\ py$	Mn-N	2066[a]	215
$[Mn(NCS)_2 \cdot 2\ py]_n$	überbrückt	2095[a]	215
$Mn(acac)_2(py)NCS$	Mn-N	2067[b]	207
$[Mn(acac)_2NCS]_n$	überbrückt	2080[b]	197,198
MnTAA(NCS)	Mn-N	2048[b]	216
MnTMTAA(NCS)	Mn-N	2050[b]	216
MnTMTAA(NCS)	Mn-N	2060[a]	206
MnTPP(NCS)	Mn-N	-	198

a) in Nujol; b) in KBr

Von der polymeren Verbindung Thiocyanato(bisacetylacetonato)-mangan(III) ist eine Röntgenstrukturanalyse bekannt[198]: benachbarte, quasiplanare $Mn(acac)_2^+$-Einheiten sind in Richtung der kristallographischen a-Achse über lineare SCN-Brücken zick-zack-förmig verknüpft. Die Winkel zwischen den quasioktaedrisch koordinierten Mn-Atomen und der SCN-Gruppe betragen 165° (M-N-C) und 112° (M-S-C). $Mn(acac)_2N_3$ zeigt eine ähnliche Struktur (vgl. Abb. 54).

Rhodanidhaltige Phthalocyaninatochrom- oder -mangan-Komplexe sind noch nicht beschrieben worden. Lediglich die Bildung von $K[PcCr(SCN)_2]$ aus PcCrOH und methanolischer KSCN-Lösung wurde von Lever anhand von UV-Untersuchungen vorgeschlagen[173].

4.4.2 Umsetzungen von PcMn, PcCr, PcMnCl und $PcCrCl_2$ mit KSCN.

Zur Synthese der Thiocyanate PcMnSCN bzw. PcCrSCN bieten sich zunächst die gleichen Darstellungsmethoden an, die zu den Cyanokomplexen und geführt haben (vgl.Kap. 4.2).

Mit dem Ziel, zunächst entsprechende Monomere der Zusammensetzung $K[PcM(SCN)_2]$ (M = Cr, Mn) darzustellen wurde PcMn bzw. PcCr unter Schutzgas in ethanolischer KSCN-Lösung suspendiert. Während sich sich PcMn vollständig inert verhält, löst sich PcCr zunächst unter Bildung eines tiefblauen Komplexes. Bei der anschließenden Oxidation der abfiltierten Lösung erfolgt ein Farbumschlag nach Blaugrün und es fallen violette Kristalle aus.

Nach dem IR-Spektrum enthält dieses Produkt jedoch keine SCN-Gruppen (Abb. 52). Elementar- und Thermoanalyse stimmen mit der stöchiometrischen Zusammensetzung PcCr(EtOH)OH·EtOH überein.

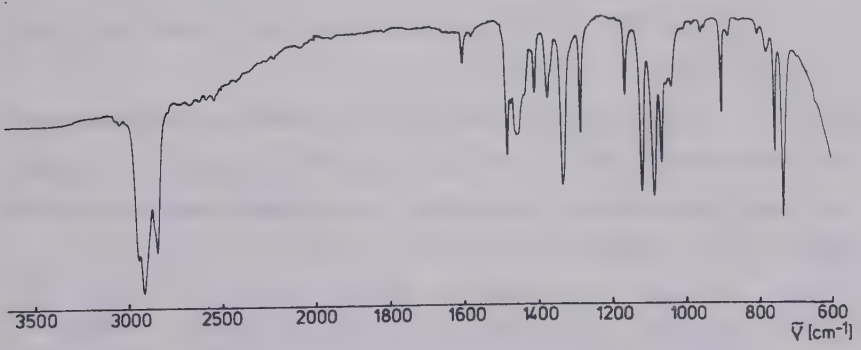


Abb. 52: IR-Spektrum (Nujol) von PcCr(EtOH)OH·EtOH

Lever hat einen vermutlich entsprechenden Methanolkomplex durch Erhitzen von PcCrOH in MeOH dargestellt und als $PcCr(MeOH)_2OH$ mit zwei axial koordiniertem Methanolmolekülen formuliert. Nach den TG/DTA-Daten liegt hier eher die Zusammensetzung PcCr(EtOH)OH EtOH vor.

Die TG/DTA-Messung von PcCr(EtOH)OH·EtOH zeigt die Abspaltung der Lösungsmittelmoleküle in zwei Stufen. Zwischen 90 und 160°C erfolgt eine schwach endotherme Abspaltung, entsprechend dem Massenverlust von einem Ethanol. Dieser niedrige Temperaturbereich ist spricht für das Vorliegen von Ethanol als Kristallsolvens. Die zweite, stark endotherme Stufe zwischen 160 und 180°C stimmt mit dem Gewichtsverlust eines weiteren, vermutlich koordinierten Ethanolmoleküls überein. Die flüchtigen Abspaltungsprodukte wurden kondensiert und als Ethanol identifiziert. In einer dritten, endothermen Stufe (180-280°C) wird der für die Abspaltung von OH berechnete Gewichtsverlust gefunden.

Eine direkte Umsetzung von $PcCrCl_2$ mit überschüssigem KSCN 7d in Wasser führte nach IR-Spektren und Elementaranalysen zu einem Produktgemisch, Das IR-Spektrum zeigt zwei Banden im SCN-Bereich bei 2083 und 2071 cm^{-1}.
PcMnCl setzt sich dagegen unter gleichen Reaktionsbedingungen zu einer Verbindung der Zusammensetzung $[PcMnSCN \cdot H_2O]_n$ um. Der Elementaranalyse zufolge fällt diese Verbindung jedoch nicht in reiner Form an (siehe Exp. Teil, Kap. 7.3.11).

Das Thermogramm von $[PcMnSCN \cdot H_2O]_n$ zeigt zwischen 90 und 120°C eine endotherme Stufe, entsprechend dem Massenverlust des Kristallwasser. Die während der zweiten Stufe zwischen 350 und

490°C beobachtete Gewichtsabnahme von 8,3% liegt geringfügig unter dem für die Abspaltung von SCN berechneten Wert (9.0%). Als Rückstand bleibt ß-PcMn.

Das IR-Spektrum von $[PcMnSCN \cdot H_2O]_n$ weist eine intensive CN-Valenzfrequenz bei 2090 cm^{-1} auf (Abb. 53). Dieser Wert liegt im Bereich polymerer Thiocyaninatomangan-Komplexe (vgl. Tab. 13) Entsprechend den Cyanokomplexen ist der Einfluß des Makrozyklus auf die ν(CN) gering, die ν(CN)-Werte sind daher direkt miteinander vergleichbar (vgl. Kap. 4.2).

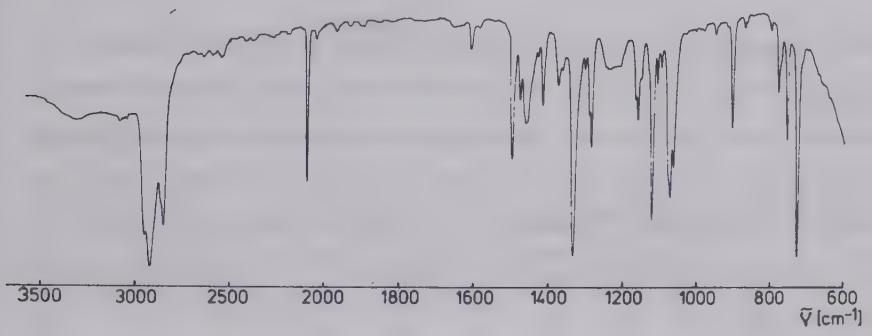


Abb. 53: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcMnSCN \cdot H_2O]_n$

Die eindeutige Zuordnung der ν(C-S) (um 800 cm^{-1}) und δ(M-N-CS) (ca. 250 cm^{-1}) ist schwierig, da in diesem Bereich auch die Absorptionen des Makrozyklus auftreten. Die schwachen Banden in den IR/FIR-Spektren bei 950 cm^{-1} und 474 können der 2δ(NCS) bzw. δ(NCS) zugeordnet werden. Diese Werte liegen im Bereich der oktaedrischen Thiocyanatomangan(III)-Komplexe mit N-koordinierten oder brückengebundenen SCN-Liganden. So besitzt

die polymere Verbindung $Mn(NCS)_2 \cdot 2py$ entsprechende (475 und 952 cm^{-1}) und monomeres $Mn(NCS)_2 \cdot 4py$ etwas höhere Absorptionen (482 und 952 cm^{-1})[215]. Ein weiteres Kriterium für eine Hexakoordination ist die für oktaedrischen PcMn Komplexe charakteristische intensive Absorption bei 1490 cm^{-1} (vgl. Kap. 4.4.3).

4.5 Azidhaltigen Chrom- und Manganverbindungen

4.5.1 Vorbemerkungen

Neben monomeren Azidometallverbindungen sind auch dimere und polymere Komplexe mit N_3^--Brücken bekannt. Die Röntgenstrukturanalyse der polymeren Verbindung Azido(bisacetylycetonato)-mangan(III)[197] zeigt in Richtung der c-Achse eine zick-zackförmige Verknüpfung benachbarter, planarer $Mn(acac)_2$-Einheiten über lineare Azidobrücken (vgl. Abb. 54). Der $Mn\text{-}N_1\text{-}N_2$-Winkel beträgt 131°.

Die Azidometallkomplexe $TPPMN_3$, $TTPM_3$ und $OEPM_3$ (M = Cr, Mn) mit den makrozyklischen Liganden Tetraphenylporphin, Tetra(p-tolyl)porphin und Octaethylporphin können durch Umsetzung der in Chloroform löslichen Chloro- oder Acetatometall(III)Porphyrine mit NaN_3 in einer $CHCl_3/H_2O$ Suspension erhalten werden[217]; bzw. ausgehend von Hydroxo- bzw. Oxo-Komplexen durch Umsetzung mit benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure[218]. Bei der UV-Photolyse dieser Azide bilden sich unter N_2-Abspaltung die pentakoordinierten Nitridometallkomplexe

TPPMN, TTPMN und OEPMN[218,219]. Hinsichtlich einer polymeren Struktur wurden diese makrozyklischen Azidometallverbindungen nicht untersucht.

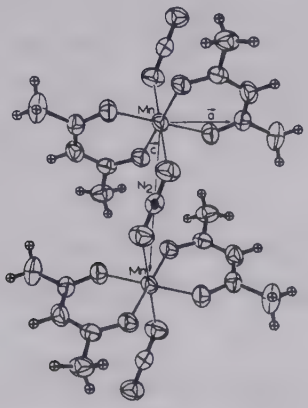


Abb. 54: Struktur von $Mn(acac)_2N_3$.

Lediglich für die Verbindung Azido(tetramethyldihydrodibenzo-[b.i.] [1.4.8.11.]tetraazacyclotetradecinato)mangan(III) wurde einer polymeren Struktur angenommen[206].

Der erste Azido(phthtalocyaninato)metallkomplex $PcFeN_3 \cdot H_2O$ ist kürzlich von Kaltz beschrieben worden[210b]. Zur Charakterisierung dieser instabilen Verbindung sind jedoch nur die C,H-Werte und ein IR-Spektrum angegeben, das im Bereich der asymmetrischen N_3-Valenzschwingung zwei $\nu(N_3)$-Banden bei 2028 und 1997 cm^{-1} aufweist. Alle bisher bekannten makrozyklischen Azidoverbindungen zeigen dagegen nur eine $\nu(N_3)$ [217,218]. Da die Absorption bei 1997 cm^{-1} mit der $\nu(N_3)$ der Ausgangsverbindung $K[PcFe(N_3)_2]$ übereinstimmt ist diese Bande vermutlich auf unvollständige Umsetzung zurückzuführen.

Die Darstellung der Komplexe $[PcMnN_3]_n$ und $[PcCrN_3]_n$ sollte entsprechend den Cyanoverbindungen durch Ligandenaustausch aus den Verbindungen PcMnCl oder $PcCrCl_2$ in einer heterogenen Reaktion mit N_3^- möglich sein. Wegen der geringeren Komplexbildungstendenz von N_3^- gegenüber CN^- bieten sich als Ausgangsverbindungen ausserdem die leichter substituierbaren Acetate PcMnOAc und PcCrOAc an.

4.5.2 Darstellung und Eigenschaften von Acetato(phthalocyaninato)chrom(III)- und -mangan(III) (35 und 34)

PcMnOAc·HOAc wurde von Yamamoto durch Extraktion von PcMn mit Essigsäure im Soxhlet erhalten und UV-spektroskopisch charakterisiert[179].

PcCrOAc·HOAc bildet sich nach Lever beim Kochen von PcCrOH 1,5 h in Acetanhydrid unter Rückfluß[173].

Aufgrund der bei Exraktion bzw. Kochen mit HOAc eintretenden Demetallierung von PcMn, was sich aus den Elementaranalysen und IR-Spektren ableiten läßt, wurden die Darstellungsmethode von Yamamoto modifiziert. Zur Darstellung von PcCrOAc HOAc wurde ebenfalls eine neue Synthese ausgehend von PcCr ausgearbeitet. azu werden ß-PcMn bzw. ß-PcCr 24 h an der Luft bei Raumtemperatur in wenig Essigsäure gerührt. Es bilden sich die Komplexe der Zusammensetzung PcCrOAc·HOAc (34) und PcMnOAc·HOAc (35). Der blaue (34) bzw. grüne (35) Festkörper wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Produkte 34 und 35 wurden durch IR-Spektren, TG/DTA und Elementaranalysen charakterisiert.

Die Thermoanalyse von 34 zeigt zwei endotherme Stufen, wobei die Erste (190-270°C) der Gewichtsabnahme der koordinierten Essigsäure und die Zweite (280-400°C) dem Massenverlust des Acetatliganden entspricht (vergl. Abb. 55).

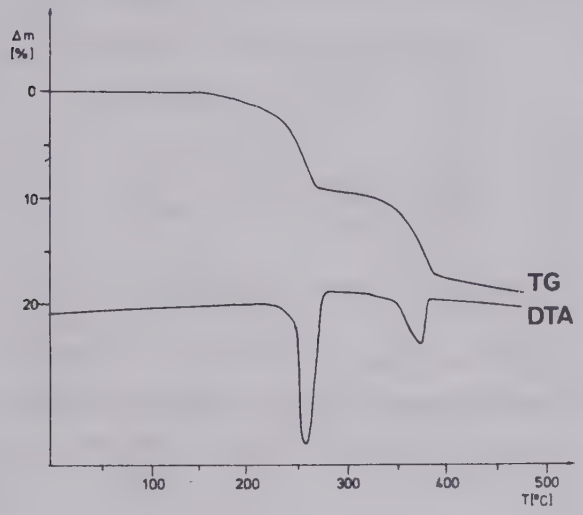


Abb. 55: TG- und DTA-Kurven von PcCrOAc·HOAc (34)

PcMnOAc·HOAc (35) spaltet zwischen 150-205°C die koordinierte Essigsäure ab. Der nach dieser Stufe untersuchte Rückstand wurde als PcMnOAc (36) identifiziert (siehe unten).
Im Gegensatz zu 34 erfolgt die Abspaltung des am Zentralatom gebundenen Acetatliganden (310-410°C) in zwei exothermen Stufen zu jeweils etwa 4.3% Massenverlust (berechnet 8,6%; vgl. Abb.56).

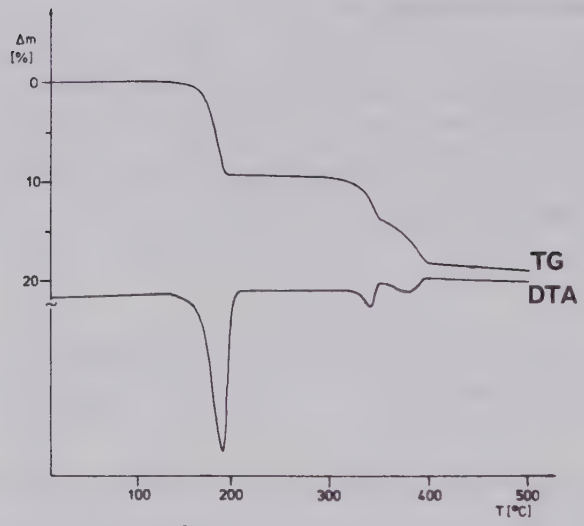


Abb. 56: TG- und DTA-Kurven von PcMnOAc HOAc (35).

Bricht man den Aufheizvorgang nach der zweiten Stufe bei 335°C ab, so wird ein Produkt isoliert, das nach der Elementaranalyse der stöchiometrische Zusammensetzung $(PcMn)_2OAc$ (37) entspricht.

Die IR-Spektren von 35 und 36 (Abb. 55, 56) weisen gegenüber der Ausgangsverbindung PcMn neue Absorptionen bei 1635 bzw. 1620 cm^{-1} auf, die der asymmetrischen CO_2^--Valenzschwingung zugeordnet werden können, und in dem für einzähnig gebundene Acetatokomplexe zu erwartenden Bereich liegen[209]. Im Spektrum von $(PcMn)_2OAc$ (37) liegt die $\nu_a(CO_2^-)$ dagegen bei 1576 cm^{-1} (Abb. 57). Diese Veschiebung der $\nu_a(CO_2^-)$ zu niedrigeren Wellenzahlen ist für Verbindungen mit überbrückenen Acetatgruppen charakteristisch[209,220] und liefert damit einen

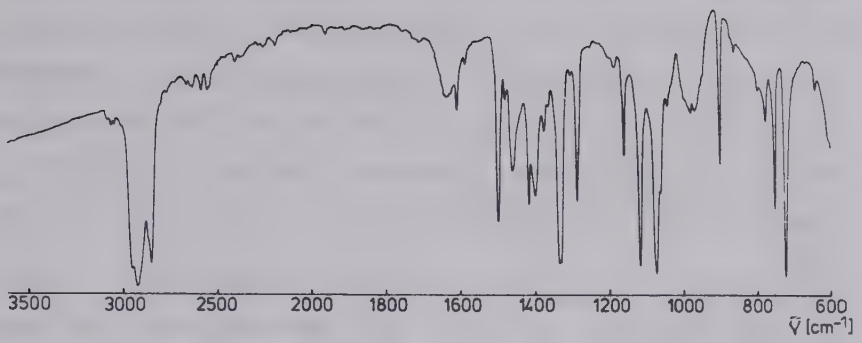


Abb. 57: IR-Spektrum (Nujol) von PcMnOAc·HOAc (35).

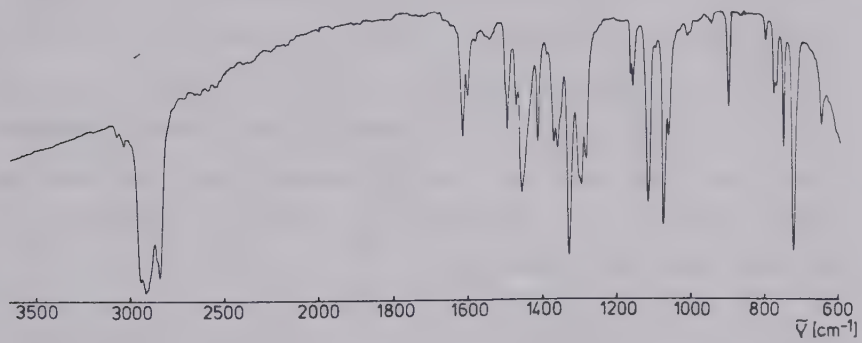


Abb. 58: IR-Spektrum (Nujol) von PcMnOAc(36).

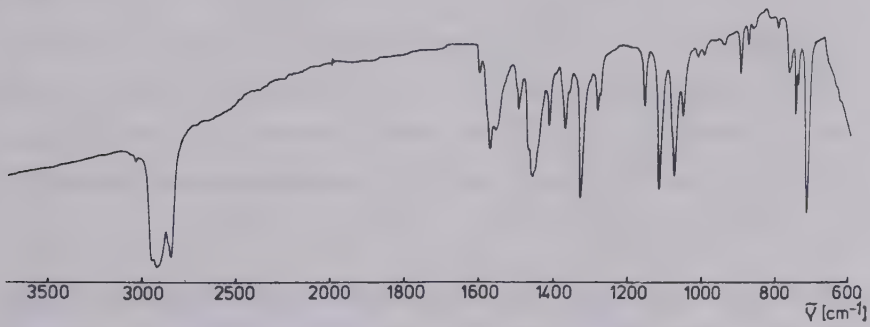


Abb. 59: IR-Spektrum (Nujol) von $(PcMn)_2OAc$ (37).

Hinweis auf die Struktur von 37. Eine polymere Verknüpfung mit $[Mn\text{-}O\text{-}CO\text{-}O]_n$-Ketten, wie im Mn(salen)(OAc) (salen = N,N-ethylenbis(salicylaldiiminato)[221] kann aufgrund der gefundenen Stöchiometrie von 37 ausgeschlossen werden. Im Falle einer dimeren PcMn-O-CO-O-MnPc Verknüpfung müssen die Zentralatome formal in den Oxidationsstufen 2+ und 3+ oder beide 2,5+ vorliegen.

Als charakteristische Bande für eine Hexakoordination in PcCr-Verbindungen wurde von Lever die intensive Absorption bei 1485 cm^{-1} herangezogen[173]. Eine bei hexakoordinierten Manganverbindungen entsprechende, intensive Bande (um 1500 cm^{-1}) tritt bei pentakoordinierte Komplexen nur schwach auf. So besitzt diese Absorption in den Spektren von PcMnCl, PcMnOAc, $(PcMn)_2OAc$ gegenüber den quasioktaedrisch koordinierten Komplexen PcMnOAc·HOAc, $M'[PcMn(CN)_2]$, $[PcMnCN]_n$ und $PcMnL_2$ eine deutlich niedrigere Intensität.

Setzt man $(PcMn)_2OAc$ (37) unter Stickstoff mit Pyridin um, so wird offensichtlich die Acetat-Brücke gespalten. Im IR-Spektrum dieses Pyridinadduktes fehlt die $\nu_a(CO_2)$ bei 1576 cm^{-1} und es erscheinen - neben unbekannten Absorptionen - die charakteristischen Banden von $PcMn(py)_2$ (vgl. Kap. 4.1.2). Dies spricht für das Vorhandensein einer $PcMn^{2+}$-Einheit. Eine Reduktion in Pyridin zu Mn^{2+} kann aufgrund des Redoxpotentials ausgeschlossen werden (vgl. Kap. 2.3).

Das IR-Spektrum vom PcCrAc·HAc stimmt mit den von Lever angegebenen Frequenzen überein. Die Spektren von 34 und 35 sind bis

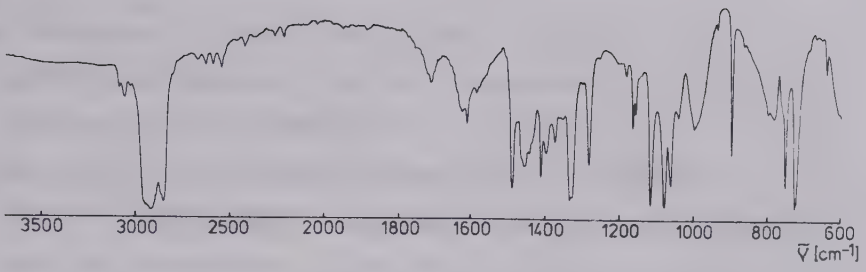


Abb. 60: IR-Spektrum (Nujol) von PcCrOAc·HOAc (36).

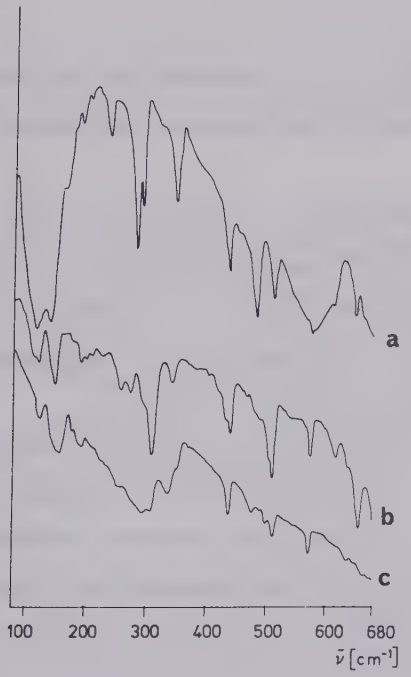


Abb. 61: FIR-Spektren (Polyetylen) von a) PcMnOAc·HOAc (35) b) PcMnOAc (36) und c) $(PcMn)_2OAc$ (37).

auf die für den PcCr-Makrozyklus charakteristischen Absorptionen nahezu identisch.

Die FIR-Spektren von 35, 36 und 37 sind in Abb. 61 dargestellt. Wegen fehlenden Vergleichsdaten in der Literatur und der Komplexizität der Moleküle ist eine Zuordnung der Banden nicht möglich. Im Vergleich zu der Ausgangsverbindung 35 zeigt das Spektrum von 36 neue Absorptionen bei 260, 275 und 311 cm^{-1}; einige Banden (237, 293, 302, 347 cm^{-1}) verschwinden vollständig. Im Spektrum von 37 fehlen dagegen die Absorptionen bei 650 und 615 cm^{-1} und es treten neue Banden auf (476, 499 cm^{-1}).

4.5.3 Synthese und Eigenschaften von Azido(phthalocyaninato)chrom(III) und mangan(III) (24 und 25).

Die heterogene Umsetzung von PcCrOAc·HOAc (34) und PcMnOAc·HOAc (35) oder PcMnOAc (36) mit überschüssigem Natriumazid in Wasser unter Rückfluß lieferte nach 24 h quantitativ mikrokristalline Verbindungen der stöchiometrischen Zusammensetzung $[PcCrN_3]_n$ (24) bzw. $[PcMnN_3]_n$ (25).
Ausgehend von den Chloriden PcMnCl bzw. $PcCrCl_2$ sind zur Bildung von 24 und 25 Reaktionszeiten von mindestes 6 d notwendig. Die schwarzen, luftstabilen Produkte wurden nach mehrmaligem Waschen mit Wasser bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Die TG/DTA-Messung von 24 zeigt zwischen 260 und 330°C eine Gewichtsabnahme in einem vergleichsweise stark exothermen Schritt, der dem berechneten Massenverlust des N_3^--Liganden

entspricht. Das Maximum der DTA-Kurve liegt bei 320°C. Bis zur Endtemperatur der Messung von 500°C tritt keine weitere Zersetzung auf.

Das Thermogramm von 25 ist bis auf einen niedrigeren Abspaltungsbereich von 210-270°C (T_{max} = 255°C) mit dem von 24 identisch. Der nach Abspaltung des N_3-Liganden erhaltene Rückstand wurde IR-spektroskopisch als ß-PcCr bzw. ß-PcMn identifiziert.

Zur Unterscheidung endständig und brückengebundener Azidgruppen können die symmetrischen und asymmetrischen N_3-Valenzschwingungen herangezogen werden. Im Falle einer symmetrischen Verbrückung ist die $\nu_a(N_3)$ bis zu 50 Wellenzahlen zu höherer Energie verschoben[210a]; ausserdem sollte die $\nu_s(N_3)$, wie im freien N_3^--Ion nicht oder nur mit geringer Intensität auftreten.

In dem IR-Spektrum von 24 (vergl. Abb. 62) findet man als intensivste Bande die asymmetrische N_3^--Valenzschwingung bei 2055 cm^{-1}. Vergleicht man diesen Wert mit denen in Tab. 14 so ist eine polymere Struktur naheliegend. Im Bereich der $\nu_s(N_3)$ um 1300 cm^{-1} treten neben den charakteristischen Absorptionen des PcMn-Makrozyklus keine weiteren Banden auf.

Aufgrund der gefundenen Stöchiometrie können die Verbindungen 24 und 25 nur pentakoordiniert oder als Polymer und damit oktaedrisch koordiniert vorliegen. Als Kriterium für eine oktaedrische Koordination kann die schon erwähnte intensive Bande bei 1490 cm^{-1} gewertet werden (vgl. Kap. 4.4).

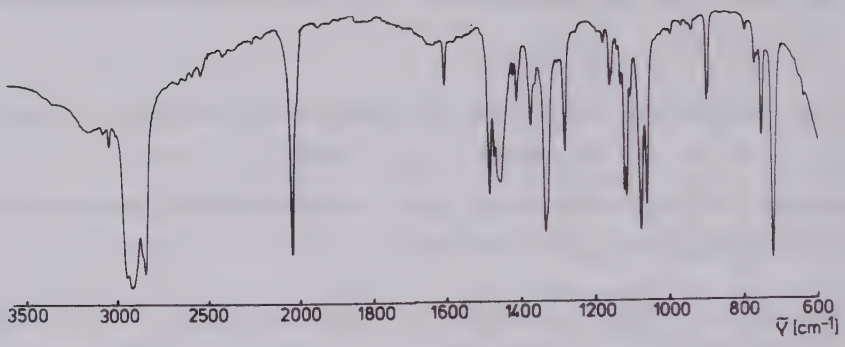


Abb. 62: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcCrN_3]_n$ (24).

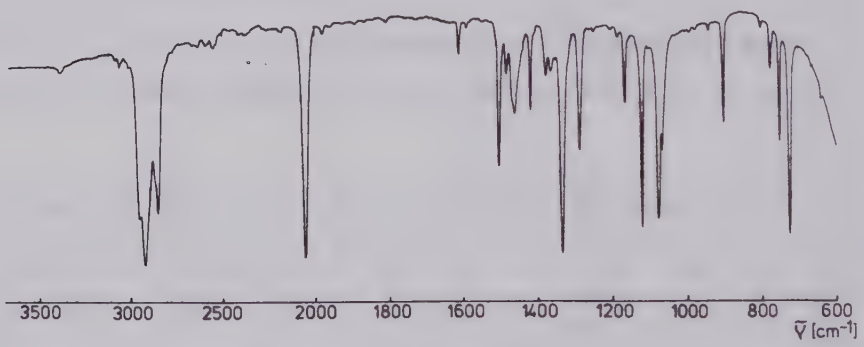


Abb. 63: IR-Spektrum von $[PcMnN_3]_n$ (25).

Gegenüber Basen ist 24 noch stabiler als das Polymer $[PcMnCN]_n$ (21). Kocht man $[PcMnN_3]_n$ 14 Tage unter Rückfluß in Pyridin so erfolgt hier keine Spaltung in $PcMn(py)N_3$. Selbst die Umsetzung von PcMnOAc HOAc (35) mit NaN_3 in Pyridin als Lösungsmittel liefert ausschließlich $[PcMnN_3]_n$ (24).

Die intensive $\nu_a(N_3)$ im Spektrum von $[PcCrN_3]_n$ (25). bei

2050 cm^{-1} kann nicht als Kriterium einer monomere oder polymere Struktur herangezogen werden, da entsprechende Vergleichsdaten in der Literatur fehlen. Die für oktaedrische PcCr-Komplexe charakteristische Bande bei 1485 cm^{-1} (vgl. Abb. 63) spricht jedoch ebenfalls für eine polymere Verbindung. Im Bereich der $\nu_s(N_3)$ treten gegenüber anderen PcCr-Komplexen keine neuen Banden auf.

Tab. 14: Asymmetrische N_3-Valenzschwingung einiger Azidomangan-Komplexe.

Verbindung	Typ	$\nu_a(N_3)$	Ref.
$TPPMnN_3$	monomer	2033	222
$TTPMnN_3$ Me_2CO	monomer	2030	218
$OEPMnN_3$	-	2040	218
$Mn(acac)_2N_3$	polymer	2050	197
$Mn(TMTAA)N_3$	polymer	2054	206

5 Leitfähigkeitsmessungen

5.1 Vorbemerkungen

Ziel der vorliegenden Arbeit war, neben der Synthese und Charakterisierung monomerer und polymerer Phthalocyaninatochrom- und -manganverbindungen, die Messung ihrer elektrischen Gleichstromdunkelleitfähigkeit.
Nach dem in Kap. 1.4 vorgestellten Strukturprinzip sollten eindimensionale, über konjugationsfähige Brückenliganden polymerisierte Metallkomplexe höhere Leitfähigkeiten aufweisen, als die entsprechenden Monomeren.

Da sämtliche Leitfähigkeitsmessungen der dargestellten Verbindungen an polykristallinen Pulvern durchgeführt wurden, können die so erhaltenen Werte stark streuen[5,7]. Extrinsische Effekte wie unterschiedliche Korngrößen, Korngrenzenwiderstände oder adsorbierte Gase können hierbei eine Rolle spielen. Als signifikant unterschiedlich bezüglich ihrer Leitfähigkeit werden deshalb nur solche Substanzen eingeordnet deren Leitfähigkeitswerte bei gleichen Meßbedingungen um mindestens eine bis zwei Zehnerpotenzen differieren.

5.2 Meßmethodik

Die elektrische Leitfähigkeit der dargestellten Verbindungen wurde an polykristallinen Pulvern gemessen, die zu Tabletten gepresst wurden. Zur Messung nach der 2-Kontaktmethode stand eine literaturbekannte Apparatur zur Verfügung[223], bei der

zwei Preßstempel gleichzeitig als Elektroden fungieren. Die neu entwickelte kleinere Meßzelle besitzt zwei hartvergoldete Edelstahlstempel[181] (Durchmesser 7 mm) und gestattet es bei Preßlingen von ca 0,5-1,2 mm Dicke Probenmengen von ca. 50 mg zu verwenden.

Die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit erfolgte nach der Beziehung

$$\sigma_{RT} = \frac{d \cdot I}{F \cdot U} \quad [S \cdot cm^{-1}]$$

d = Dicke des Preßlings [cm]
F = Fläche des Preßlings [cm^2]
U = angelegte Spannung [V]
I = gemessene Stromstärke [A]

Das ohmsche Verhalten der Probe wurde durch Variation der angelegten Spannung überprüft. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur an der Luft.

Da bei der Zweikontakt-Meßtechnik die Übergangswiderstände zwischen Elektrode und Preßling miterfaßt werden, ist diese Methode nur anwendbar wenn die Elektrodenkontaktwiderstände deutlich geringer sind als der Widerstand in der Probe. Bei dem Vierkontakt-Meßprinzip nach Van der Pauw[223] spielen die elektrischen Kontaktwiderstände keine Rolle da die Messung stromlos erfolgt. Das Meßprinzip ist in Abb. 64 wiedergegeben.

Vier Kontakte in quadratischer Anordnung sind auf der Oberfläche der Probe angebracht. Über zwei benachbarte Kontakte wird ein konstanter Strom in den Preßling eingespeist; an den beiden anderen Elektroden wird der Spannungsabfall am stromdurchflossenen Preßling abgegriffen. Die verwendete Vier-

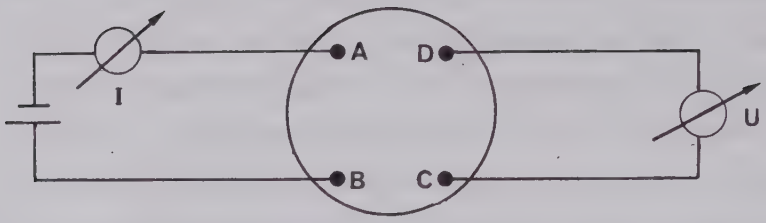


Abb. 64: Schaltskizze zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit nach der 4-Kontakt-Methode. Die vier Goldelektroden A-D können durch Schalten zyklisch vertauscht werden.

kontakt-Meßzelle wurde im Arbeitskreis entwickelt[181,182]. Die Ermittlung von erfolgt über die Gleichung

$$\sigma_{RT} = \frac{\ln 2 \cdot I_{AB}}{d \cdot U_{CD}} \quad [S \cdot cm^{-1}]$$

d = Dicke des Preßlings
I_{AB} = Strom durch die Elektroden A und B
U_{CD} = Spannungsabfall zwischen den Elektroden C und D

Proben sowohl nach der 2-Kontakt- als auch nach der 4-Kontakt-Methode vermessen wurden zeigten übereinstimmende Ergebnisse.

5.3 Meßergebnisse

Die Meßergebnisse der bei Raumtemperatur ermittelten Leitfähigkeiten sind in Tab. 15 zusammengestellt.

Die bei den polymeren Komplexen $[PcCoCN]_n$ und $[PcFeCN]_n$ gefundenen vergleichsweise hohen Leitfähigkeiten zwischen 10^{-3} und

10^{-2} S cm^{-1} (vgl. Tab. 2) wurden von den entsprechenden Chrom- und Manganverbindungen nicht ganz erreicht. $[PcCrCN]_n$ (20) und $H[PcCrCN]_n$ (32) besitzen eine um etwa 3 bzw. 5 Zehnerpotenzen höhere Leitfähigkeit als die zum Vergleich herangezogenen monomeren Verbindungen $Na[PcCr(CN)_2]$ (31a) und ß-PcCr. Der höhere Wert von α-PcCr kann auf eine dichtere Packung der Phthalocyaninstapel im Kristall zurückgeführt werden. Eine Dotierung von $[PcCrCN]_n$ (20) mit Iod bringt keine signifikante Leitfähigkeitssteigerung. Aus einer temperaturabhängigen Messung von 32

Tab. 15: Elektrische Dunkelleitfähigkeiten von monomerer und polymerer PcCr- und PcMn-Komplexe.

Verbindung	σ_{RT} [S·cm^{-1}]
ß-PcMn (27)	$2 \cdot 10^{-7}$
$K[PcMn(CN)_2] \cdot 2$ EtOH (29b)	$5 \cdot 10^{-6}$ a)
$[PcMnCN]_n$ (21)	$1 \cdot 10^{-5}$
PcMn(py)CN (30)	$3 \cdot 10^{-7}$ a)
α-PcCr	$4 \cdot 10^{-7}$
ß-PcCr (26)	$2 \cdot 10^{-9}$
$Na[PcCr(CN)_2] \cdot EtOH \cdot H_2O$ (31a)	$1 \cdot 10^{-9}$
$[PcCrCN]_n$ (20)	$3 \cdot 10^{-6}$
$H[PcCrCN]_n$ (32)	$1 \cdot 10^{-4}$ b)
$[PcCr(CN)I_{1.1}]_n$	$3 \cdot 10^{-5}$

a) Probe ist luftempfindlich.

b) E_a = 0,26 eV

zwischen 130 und 250 K konnte die für die Erzeugung freier Ladungsträger notwendige Aktivierungsenergie E_a von 0,26 eV nach der Beziehung

$$\sigma_{RT} = \sigma_o \cdot \frac{E_a}{e^{-kT}}$$

σ_o = extrapolierte Leitfähigkeit für $T \to \infty$
k = Boltzmann-Konstante
T = absolute Temperatur

bestimmt werden.

Ein Anstieg der Leitfähigkeit von $[PcMnCN]_n$ (21) gegenüber dem schon relativ gut leitenden PcMn liegt am Rande der Signifikanz. Die langsame Zersetzung der monomeren Verbindungen $K[PcMn(CN)_2] \cdot 2$ EtOH (29b) und PcMn(py)CN (30) an der Luft verursacht möglicherweise einen extrinsischer Leitfähigkeitseffekt durch Sauerstoffaufnahme. Diese Werte können daher nur mit Vorbehalt zum Vergleich herangezogen werden. Im Falle der hygroskopischen Verbindung 29b kann auch ein ionischer Leitfähigkeitsmechanismus nicht ausgeschlossen werden.

Vergleicht man die Leitfähigkeitswerte der isostrukturiellen Komplexe $[PcMCN]_n$ (M = Cr, Mn, Fe, Co) untereinander so ist ein Leitfähigkeitsanstieg mit zunehmender d-Elektronenzahl zu beobachten. Dies kann mit der schon erwähnten Zunahme der Metall-Kohlenstoff d_π-p_π-Bindungstärke in der Reihe Cr, Mn, Fe, Co erklärt werden. Je größer die Wechselwirkung der Metall d_{xy} und d_{xz} Orbitale mit den π-Orbitalen der Brückenliganden ist, umso breiter wird das daraus resultierende Valenzband $e(xz,yz + \pi_{xy})$ (vgl. Kap. 1.5.2) d.h. die Beweglichkeit der Elektronen nimmt zu.

Zu einem anderen Ergebnis kommt Alvarez[91] bei den Berechnungen von $[PcMCN]_n$-Systemen: Das gap zwischen dem Valenzband $e(xz,yz+\pi_{xy})$ und dem e(LUMO), welches für die Leitfähigkeit verantwortlich ist, durch die d-Elektronenzahl nur geringfügig verändert. Mit abnehmender d-Elektronenzahl wird das Leitfähigkeitsband angehoben, d.h. die Energielücke sollte sich trotz der Abstoßung zwischen beiden e-Bändern verringern. Bei diesem Modell wurden jedoch nicht die unterschiedlich starken d_π-p_π-Bindungen zwischen Zentralatom und Metall berücksichtigt.

Tab. 16: Elektrische Leitfähigkeiten der Komplexe $[Pc(Cr,Mn)CN]_n$ (22a-e).

Komplex	Verhältnis Cr : Mn	σ_{RT} [$S \cdot cm^{-1}$]
$[PcCrCN]_n$ (20)	1 : 0	$3 \cdot 10^{-6}$
22a	1 : 0.63	$4 \cdot 10^{-9}$
22b	1 : 1	$4 \cdot 10^{-9}$
22c	1 : 2.5	$6 \cdot 10^{-8}$
22d	1 : 13,4	$2 \cdot 10^{-6}$
22e	1 : 25	$3 \cdot 10^{-6}$
$[PcMnCN]_n$ (21)	0 : 1	$1 \cdot 10^{-5}$

Die gemischten Verbindungen μ-Cyano(phthalocyaninato)chrom-mangan (22a-e) und -cobalt-mangan (23a-f) weisen im Vergleich zu 20, 21 und 3 schlechtere Leitfähigkeitswerte auf (vgl. Tab. 16 und 17). Den niedrigsten Wert erreicht der Komplex 23d mit einem Co/Mn-Verhältnis von ca. 1 : 2 (ν(CN) = 2143 cm^{-1},

Tab. 17: Elektrische Leitfähigkeiten der Komplexe $[Pc(Co,Mn)CN]_n$ (23a-f).

Komplex	Verhältnis Co : Mn	σ_{RT} [$S \cdot cm^{-1}$]
$[PcCoCN]_n$ (3)	1 : 0	$1 \cdot 10^{-2}$
23a	1 : 0.63	$3 \cdot 10^{-2}$
23b	20 : 1	$3 \cdot 10^{-3}$
23c	10 : 1	$3 \cdot 10^{-3}$
23d	1 : 1,73	$6 \cdot 10^{-9}$
23e	1 : 2,5	$6 \cdot 10^{-8}$
23f	1 : 5,1	$5 \cdot 10^{-7}$
$[PcMnCN]_n$ (21)	0 : 1	$1 \cdot 10^{-6}$

vgl. Kap. 4.3.3.) Ähnliche Effekte weisen die Chrom-Mangan-Komplexe 22a und 22b auf (Cr : Mn ca. 2 : 1 und 1 : 1). Dieses Verhalten ist vermutlich auf unterschiedliche M-C-Bindungsabstände (Peierlsverzerrung) zurückzuführen.

Die geringen Leitfähigkeiten der polymeren Verbindungen $[PcMnN_3]_n$ (σ_{RT} $2,5 \cdot 10^{-10}$ $S \cdot cm^{-1}$) und $[PcCrN_3]_n$ ($\sigma_{RT} = 1 \cdot 10^{-8}$) lassen sich ohne Strukturdaten nicht erklären. Möglicherweise tragen die von der Röntgenstrukturanalyse des $[Mn(acac)_2N_3]_n$[197] bekannten stark gewinkelten Metall-Azid-Ketten (vergl. Abb. 54) aufgrund der gestörten Überlappungsmöglichkeit der d_{xy} und d_{xz} mit den p-Orbitalen zur einer

starken Schwächung der Metall-N-π-Bindung bei. Die Folge wäre ein schmaleres Valenzband.

Tab. 18: Elektrische Dunkelleitfähigkeiten von PcMnOAc-Verbindungen

Verbindung	RT [S cm^{-1}]
PcMnOAc·HAc (35)	$2 \cdot 10^{-8}$
PcMnOAc (36)	$5 \cdot 10^{-8}$
$(PcMn)_2OAc$ (37)	$2 \cdot 10^{-3}$

Überaschend ist die vergleichsweise hohe Leitfähigkeit von $(PcMn)_2OAc$ (37) (vergl. Tab. 18). Für diese Verbindung wurde ein "mixed valence" -Zustand mit Mn^{2+}-O-(CO)-O-Mn^{3+}-Ketten vorgeschlagen. Ähnlich den Creutz-Taube-Ionen wäre hier eine Ladungsaustausch zwischen den Metallzentren über das Acetation denkbar. Das gleichzeitige vorliegen von Mn^{2+} und Mn^{3+} ist vergleichbar mit einer partiellen Oxidation (Dotierung) und damit einer teilweisen Entleerung gefüllter Valenzbänder ähnlich den Charge-Transfer Komplexen oder in den Krogmann'schen Salzen[69]. Der Ladungstransport könnte bei diesem dimeren Komplex neben dem der Acetatbrücke über Mn^{2+}-Mn^{3+}-Kontakte stattfinden.

6 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von monomerer und polymerer Phthalocyaninatochrom- und mangan-Derivaten mit bisaxial koordinierten zweizähnigen Liganden. Zur Bildung von Polymeren wurde die Verwendung von neutralen (Pyrazin) und einfach negativ geladender Brückenliganden (CN^-, SCN^- und N_3^-) untersucht.

Die bisaxial koordinierten Phthalocyaninatochrom und -mangan-Derivate der Stöchiometrie $PcML_2$ [M = Cr(16); M = Mn (17)] konnten durch Umsetzung von PcCr bzw. PcMn mit überschüßigem Liganden (L = py, pyz und pip) erhalten werden (S. 49). Die Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, IR-, FIR-, UV/VIS-Spektroskopie und TG/DTA charakterisiert (S. 51).

Versuche zur Darstellung von Polymeren des Typs $[PcM(pyz)]_n$ (M = Cr, Mn) führten ausschließlich zu den monomeren Verbindungen $PcML_2$ (S. 64).

Die Polymeren $[PcCrCN]_n$ (20) und $[PcMnCN]_n$ (21) mit dem Cyanid-Ion als Brückenliganden konnten durch Abspaltung von Alkalicyanid aus den Monomeren $M[PcCr(CN)_2]$ (32) bzw. $M'[PcMn(CN)_2]$ (29) (M' = Na, K) erhalten werden (S. 74 und S. 86).
Die Umsetzung von PcMnCl und $PcCrCl_2$ mit KCN in Wasser lieferte ebenfalls 20 und 21 (S. 74 und S. 86).

$[PcMnCN]_n$ läßt sich in Pyridin unter Spaltung der Mn-N-Bindung zu monomeren Einheiten der Zusammensetzung PcMn(py)CN (30) umsetzen (S.76).

Aus dem extrem luftempfindlichen Komplex K[PcCr(EtOH)CN] (31) läßt sich durch Hydrolyse polymeres $H[PcCrCN]_n$ darstellen (S. 87).
$[PcMnSCN]_n$ wurde analog der entsprechenden Cyanidverbindung durch Umsetzung von PcMnCl mit KSCN erhalten (S. 101).

Weiterhin wurde N_3^- als zweizähnigem Ligand eingesetzt. Durch Umsetzung der Acetate PcMnOAc·HOAc und PcCrOAc·HOAc mit NaN_3 in wässriger Lösung konnten die Polymeren $[PcCrN_3]_n$ (24) bzw. $[PcMnN_3]_n$ (25) erhalten werden (S. 108).

Polymere oder Oligomere mit zwei verschiedenen Zentralatomen der Zusammensetzung $[Pc(M_1,M_2)CN]_n$ [M = Cr,Mn (22); M = Co, Mn (23)] wurden aus den acetonischen Lösungen der entsprechenden Monomere $Na[PcM(CN)_2]$ durch Ausfällen in heißem Wasser dargestellt, und durch ihr IR-Spektrum charakterisiert werden (S. 94).

Die elektrische Leitfähigkeit der synthetisierten Monomeren $Na[PcCr(CN)_2]$ (32a), $K[PcCr(CN)_2]$ (32b) und ß-PcCr liegt bei 10^{-9} $S \cdot cm^{-1}$. Die polymere Verbindung $[PcCrCN]_n$ (20) und $H[PcCrCN]_n$ (33) erreichen Leitfähigkeiten von $3 \cdot 10^{-6}$ bzw. $1\ 10^{-4}$ S cm^{-1}. Die aus einer temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessung bestimmte Aktivierungsenergie für 32 beträgt 0,26 eV.
Durch Dotierung von 20 mit Iod wurde nur eine geringe Leitfähigkeitssteigerung erreicht.

$[PcMnCN]_n$ (21) zeigt mit 10^{-5} $S \cdot cm^{-1}$ gegenüber dem vergleichsweise gut leitenden PcMn nur eine Steigerung von zwei Zehnerpotenzen.

Die Leitfähigkeiten der gemischt-metallischen Komplexe 22 und 23 liegen alle unter denen der einheitlichen Polymere 20 und 21, und erreichen bei einem M_1 : M_2-Verhältnis um 1 : 1 ein Minimum (S. 121).

Die Azidoverbrückten Polymere $[PcCrN_3]_n$ 24 und $[PcMnN_3]_n$ 25 weisen keine erhöhte Leitfähigkeit auf (S. 125).

7 Experimenteller Teil

7.1 Vorbemerkungen

Spektroskopische und analytische Daten der synthetisierten Verbindungen werden nur aufgenommen, wenn sie nicht aus Tabellen oder Abbildungen vorheriger Kapitel zu entnehmen sind. Die Ausbeuten werden nur bei nicht quantitativen Umsetzungen angegeben.

Zur Analyse wurden folgende Geräte verwendet:

IR-Spektroskopie:
Pye Unicam SP 1000; Perkin Elmer 398
Die Spektren wurden als Film oder Nujolverreibung zwischen NaCl-Platten und von KBr Presslingen aufgenommen.

Raman-Spektroskopie:
ISA Jobon Yvon, Division d'Instruments S.A.
Laser: CR-3000K Supergraphite ion Laser Coherent Radiation
Rechner: Nicolet 1280.

FIR-Spektroskopie:
Bruker IFS 114c
Die Spektren wurden als Polyetylen-Preßlinge (PE) aufgenommen.

UV/VIS-Spektroskopie:
Beckman Acta M-VII

Zur Aufnahme der Lösungsmittelspektren wurden Ethanol, Pyridin und DMF verwendet, die gegebenenfalls mit N_2 gesättigt wurden.

Massenspektroskopie:
Varian MAT 711
Einlaßsystem direkt, Ionenquellentemperatur 200° C, Elektronenenergie 70 eV.

^{1}H-NMR Spektroskopie:
Varian EM 360 (60MHz) ; Bruker WH 90, HFX 90 (90 MHz);
Lösungsmittel: CCl_4, $CDCl_3$
Interner Standard:
TMS oder $CDCl_3$.

TG/DTG/DTA:
Netzsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 409 und Netzsch STA 429
Trägergas: Stickstoff (20 ml/min)
DTA-Standard: Al_2O_3.

ESR-Spektroskopie:
Varian E 12
Die Messungen wurden an polykristallinen Proben bei Raumtemperatur und bei -190°C durchgeführt.

Magnetmessung:
Die Messungen wurden auf einer registrierenden Waage[225)] nach der Gouy-Methode durchgeführt.

Elementaranalysen:

C, H, N: Carlo Erba Elemental Analyser 1104

Cl: merkurimetrische Titration (Schöninger Aufschluß[226])

I: nach Leipert[227])

S: nach Wagner[228])

Leitfähigkeitsmessung:

Zwei-Kontakt-Meßzelle

Vier-Kontakt-Meßzelle: Eigenbau[229])

Konstantspannungsquelle: Keithley 240 A

Konstantstromquelle: Eigenbau[181,182])

Strom bzw. Spannungsmessgeräte: Keithley 150 B und 177. Zur Messung des Spannungsabfalls im Vierkontaktexperiment wird das Digitalmultimeter Keithley 177 (Eingangswiderstand $10^7 \Omega$) in Verbindung mit einem vorgeschaltetem hochohmigen Differenzverstärker ($10^{12} \Omega$) betrieben.

Für die freundliche Unterstützung bei der Aufnahme von Spektren und der Durchführung von Messungen und Analysen danke ich folgenden Damen und Herren:
H. Bartolomä, H. Clement, S. Deger, G. Farag, Dr. W. Hiller, R. Hüpper, A. Kretlow, Prof. Dr. D. Krug, J. Metz, R. Schmid, O. Schneider, P. Schuler, W. Stöffler, H. J. Wurmstich.

7.2 Ausgangsverbindungen

Alle Synthesen metallorganischer Verbindungen und ihre Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in Schlenkgefäßen durchgeführt. Die bei den Umsetzungen verwen-

deten Lösungsmittel wurden durch geeignete Verfahren getrocknet[230] und unter Stickstoff destilliert.
Chromhexacarbonyl (Merck) wurde vor der Verwendung sublimiert, Pyrazin (EGA) gasförmig über Molsieb geleitet.

7.3 Synthesen zum Phthalocyaninatomangan-System

7.3.1 ß-Phthalocyaninatomangan(II) (27)[178]

51,2 g (0,4 mol) Phthalonitril und 24,5 g (0,1 mol) Mangandiacetat-Tetrahydrat werden zusammen in 300 ml 1,2- Propandiol eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser verdünnt, abzentrifugiert und mit Ethanol mehrmals gewaschen. Anschließend wird in einem Soxhlet 48 h mit Ethanol extrahiert und bei 100° C im Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 23 g (40%)

Zur weiteren Reinigung werden jeweils 1 g des Rohprodukts in einem Quarzrohr bei 490° C ca. 36 h im Hochvakuum sublimiert.
Ausbeute: 0,9 g schwarze Nadeln

$C_{32}H_{16}MnN_8$	ber.	C 67,73	H 2,84	N 19,74
(567,5)	gef.	C 67,84	H 2,88	N 19,87

IR: Abb. 23
FIR: Abb. 33
UV/VIS: Tab. 8
MS: m/e (rel.Int.) = 567 (M^+, 82); 284 (M^{2+}, 22); 128 ($C_8H_4N_2^+$, 100).

7.3.2 α-Phthalocyaninatomangan(II)

0,18 g (0,25 mmol) Phthalocyaninatobis(pyridin)mangan(II) werden durch Abspaltung von Pyridin im Vakuum bei 170°C innerhalb von 2 h zu α-MnPc umgesetzt. Schwarzes, luftempfindliches Pulver.

$C_{32}H_{16}N_8Mn$	ber.	C 67.73	H 2,84	N 19,74
(567,5)	gef.	C 66,96	H 2,03	N 19,45

IR: Abb. 22.

7.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Phthalocyaninatomangan(II)Addukten mit Pyridin, Pyridin-d_5 und Piperidin (17a-c)

0,57 g (1 mmol) PcMn werden in 15 ml trockenem Liganden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird abgesaugt und mit Petrolether (30/50) gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man das Produkt als schwarzes, luftempfindliches Pulver.

$PcMn(py)_2$ (17b)

$C_{42}H_{26}N_{10}Mn$	ber.	C 69,45	H 3,60	N 19,37
(725,7)	gef.	C 69,38	H 2,88	N 19,10

IR: Abb. 31
FIR: Abb. 33
TG/DTA: Tab. 5
UV/VIS: Tab. 8

$PcMn(pip)_2$ (17d)

$C_{42}H_{38}N_{10}Mn$	ber.	C 68,37	H 5,19	N 18,98
(737,8)	gef.	C 68,78	H 5,50	N 19,13

IR: Abb. 32

FIR: Abb. 33

TG/DTA: 1. Stufe, gef. 22,7%, ber. 23,1% (-2 pip), 150-200°C, endotherm.

7.3.4 μ-oxobis[Phthalocyaninatopyridinmangan(III)]
2 Pyridin [PcMnOMnPc]·2 py[180]

0,11 g Phthalocyaninatomangan werden in 55 ml Pyridin 2 h an trockener Luft gerührt. Die blaue Lösung wird von unumgesetztem PcMn abfiltriert und in einem trockenem Stickstoffstrom bei Raumtemperatur eingeengt bis violette Kristalle ausfallen. Diese werden von der Mutterlauge abfiltriert und in einer Pyridinatmosphäre aufbewahrt.

Ausbeute: 0,09 g (63%) violette Kristalle

$C_{84}H_{52}N_{20}OMn$	ber.	C 68,75	H 3,57	N 19,10
(1467,3)	gef.	C 69,49	H 3,97	N 19,48

IR: Abb. 24

FIR: $\tilde{\nu}$[cm^{-1}] = 570, 516, 433, 404, 316, 296, 274, 200, 120.

TG/DTA: 1. Stufe gef. 9.0%, ber. 10.7% (-2 py), 55-135°C, endotherm; 2. Stufe gef. 10.7%, ber. 10,7% (-2 py), 135-155°C, endotherm; 3. Stufe gef. 1,9%, ber. 1,1%, 380-400°C, exotherm.

7.3.5 Phthalocyaninatobis(pyrazin)mangan(II) $PcMn(pyz)_2$ (17a)

2,4 g (30 mmol Pyrazin werden in einem Schlenkrohr mit 0,57 g (1 mmol) ß-MnPc auf 80° C erhitzt. Die Schmelze wird 3 d gerührt, abgekühlt, und das überschüssige Pyrazin im Hochvakuum absublimiert.

$C_{40}H_{24}N_{12}Mn$	ber.	C 66,02	H 3,32	N 23,10
(727,7)	gef.	C 65,60	H 2,81	N 23,15

IR: Abb. 30

FIR: Abb. 33

TG/DTA: 1. Stufe, gef. 21,1%, ber. 22,0% (-2 pyz), 130-185°C, endotherm.

7.3.6 Natrium- und Kalium[cyano(ethanol)(phthalocyaninato)-mangan(II)] M'[PcMn(II)(EtOH)CN] [M' = Na (28a), K (28b)].

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0,57 g (1 mmol) PcMn und 2,5 mmol Alkalicyanid werden unter N_2 in 40 ml Ethanol suspendiert. Diese Mischung wird 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Mit NaCN als Ausgangsverbindung bildet sich eine dunkelgrüne Lösung, von der eventuell unumgesetztes PcMn abfiltriert wird. Die Kaliumverbindung ist schwerer löslich und kann durch Abfiltrieren isoliert werden. Das Produkt wird anschließend mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Diese grüne Verbindung ist sowohl in trockenem Zustand als auch in Lösung extrem sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich.

Durch Verreiben der Substanz unter Stickstoff mit Nujol wurde ein IR-Spektrum aufgenommen werden. Beim Erhitzen im Hochvakuum wurde Ethanol als Zersetzungsprodukt ^{1}H-spektroskopisch nachgewiesen.

IR: 2077 cm^{-1} ν(C≡N), 3640 cm^{-1} ν(O-H).

7.3.7 Natrium- und Kalium[dicyano(phthalocyaninato)-mangan(III)] $Na[PcMn(CN)_2]\cdot x$ EtOH (29a) und $K[PcMn(CN)_2]\cdot 2$ EtOH(29b)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Durch kurzzeitiges Einleiten von wenig trockener Luft in die ethanolische Lösung von 28 (vergl. 7.3.6) erhält man eine blaugrüne Lösung, aus der das Produkt langsam kristallin ausfällt. Nach 3 d wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,67 g (89%) schwarzgrüne Nadeln, luftempfindlich.

$K[PcMn(CN)]_2\cdot 2\ C_2H_5OH$ (29b)

$C_{38}H_{28}N_{10}MnKO_2$	ber.	C 60,80	H 3,76	N 18,66
(750,7)	ber.	C 60,79	H 3,51	N 18,51

IR: Abb. 35 und 36.

FIR (PE; 29a): $\tilde{\nu}$[cm^{-1}] = 567, 508, 425, 351, 299, 289, 154, 133.

FIR (PE; 29b): $\tilde{\nu}$[cm^{-1}] = 571, 508, 430, 349, 310, 296, 287, 144.

UV/VIS (29a, DMF): λ_{max}[nm] = 669, 633, 614, 556, 392, 325.

UV/VIS (29b, DMF): λ_{max}[nm] = 671, 634, 615, 557, 325.

TG/DTA: 1. Stufe, gef. 12,3%, ber. 12,3% (-EtOH), 130-190°C endotherm.

7.3.8 Chloro(phthalocyaninato)mangan(III) PcMnCl[157]

0,3 g (0,5 mmol) PcMn werden unter Schutzgas mit 2 ml frisch destilliertem Thionylchlorid in Nitrobenzol gerührt. Nach 2 h bei 60-80° C läßt man abkühlen. Der Niederschlag wird abfiltriert mit Ethanol und Ether gewaschen und im Vakuum bei 80-100° C getrocknet. Schwarzes Pulver.

$C_{32}H_{16}N_8MnCl$	ber.	C 63,75	H 2,67	N 18,59	Cl 5,88
(602,9)	gef,	C 64,09	H 2,85	N 18,52	Cl 5,82

IR: s.Abb. 37

FIR (PE) $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 571, 507, 431, 341, 297, 270, 260 sh, 164, 145, 125.

TG: 1. Stufe, gef. 5,6%, ber. 5,9% (-Cl), 100-410°C

MS: m/e (rel. Int.) = 602 (M^+, 20); 567 ($PcMn^+$, 100); 284 ($PcMn^{2+}$, 30); 128 ($C_8H_4N_2^+$, 70).

7.3.9 μ-Cyano(phthalocyanato)mangan(III) $[PcMnCN \cdot H_2O]_n$ (30)

Methode a:

0,6 g (1 mmol) Chloro(phthalocyaninato)mangan(III) und 10 mmol Alkalicyanid werden in 20 ml Wasser suspendiert. Die Mischung wird 5 d auf 100°C erhitzt und abgesaugt. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das schwarze Pulver ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Methode b:

M'[$PcMn(CN)_2$](29) (vergl. 7.3.7) wird in einer Soxhletapparatur 2 d mit Wasser extrahiert und anschliessend im Vakuum ge-

trocknet.

Methode c:

In einer Stickstofffritte wird M'[PcMn(CN)$_2$](29) mit Aceton aufgeschlämmt. Die blaugrüne Lösung läßt man langsam durch die Glasfritte in 80°C heißes Wasser tropfen. Das Produkt fällt als schwarzgrüner Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abzentrifugiert mit Wasser gewaschen und in einer Soxhletapparatur mit Petrolether (30-50) extrahiert.

$[PcMnCN \cdot H_2O]_n$	ber.	C 64,81	H 2,96	N 20,61
(611,5)	gef.	C 64,76	H 3,01	N 20,60

IR: Abb. 38

TG/DTA: 1. Stufe gef. 2,8%, ber. 2,9% ($-H_2O$), 95-170°C, endotherm. 2. Stufe gef. 5.1%, ber. 4,3%, 180-395°C

Magnetismus: $\mu_{eff}(-180°C) = 4,16$ B.M.;
$\mu_{eff}(+20°C) = 4,19$ B.M.;
$[\chi_{Dia} = -450 \cdot 10^{-6}$ cgsu]

7.3.10 Cyano(phthalocyaninato)(pyridin)mangan(III) PcMn(py)CN (30)

Zur Synthese von 30 wird 0,3 g $[PcMnCN]_n$ (0,5 mmol) in 5 ml Pyridin suspendiert und bei 100°C 14 d gerührt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

$C_{38}H_{21}N_{10}Mn$	ber.	C 67,86	H 3,15	N 20,81
(672,6)	gef.	C 67,57	H 3,55	N 20,86

IR: Abb. 39

FIR (PE): $\tilde{\nu}$[cm^{-1}] = 646, 634, 573, 509, 550sh, 438, 429sh, 359, 349, 289, 181, 159, 120.

TG/DTA: 1. Stufe gef. 11,1, ber. 11,8 (-py); 2. Stufe gef. 4,2% ber. 3,9 (-CN), 230-350°C endotherm.

7.3.11 μ-Thiocyanato(phthalocyaninato)mangan(III) $[PcMnSCN]_n$

Die Elementaranalysen zeigten, daß diese Verbindung nicht in reiner Form anfällt.

0,6 g (1 mmol) Chloro(phthalocyaninato)mangan(III) und 1 g (10 mmol) Kaliumrhodanid werden in 20 ml Wasser suspendiert. Die Mischung wird 7 d auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das schwarzbraune Pulver ist in allen nichtkoordinierenden organischen Lösungsmitteln unlöslich.

$[PcMnSCN]_n \cdot H_2O$

$C_{33}H_{18}N_9SOMn$ (643,6)

ber. C 61,59 H 2,82 N 19,58 S 4,98

gef. C 58,13 H 2,53 N 17,86 S 5,45 Cl 0,57

IR: Abb. 53

FIR (PE): $\tilde{\nu}$[cm^{-1}] = 572, 512, 507, 460, 430, 344, 288, 272, 230, 200, 193, 165, 158, 128.

TG/DTA: 1. Stufe gef. 2,4%, ber. 2,8% ($-H_2O$), 90-120° C endotherm; 2. Stufe gef. 8,3%, ber. 9,0%, 350-495°C endotherm.

7.3.12 Acetato(phthalocyaninato)mangan(III)·Essigsäure

PcMnOAc·HOAc (35)

0,57 g (1 mmol) MnPc werden mit 10 ml Essigsäure und 0,5 ml Acetanhydrid 24 h bei Raumtemperatur suspendiert. Der grüne Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$C_{36}H_{23}N_8O_4Mn$	ber.	C 62,98	H 3,37	N 16,32
(686,5)	gef.	C 62,56	H 3,42	N 16,23

IR: Abb. 56

FIR: Abb. 60

TG/DTA (Abb. 55): 1. Stufe gef. 9,1%, ber. 8,7% (-HOAc), 150-200°C, endotherm; 2. Stufe gef. 4,3%, ber. 4,3% (-1/2 OAc), 310-350°C, endotherm; 3. Stufe gef. 4,3%, ber. 4,3% (-1/2 OAc), 350-405°C, endotherm.

7.3.13 Acetato(phthalocyaninato)mangan(III) PcMnOAc (36)

PcMnOAc erhält man durch Abbrechen des Aufheizvorgangs während der TG von 35 bei 200°C als Rückstand (vergl. 7.3.12) oder beim Erhitzen von 35 3 h bei 170°C im Vakuum als grünes Pulver.

$C_{34}H_{19}N_8OMn$	ber.	C 65,18	H 3,06	N 17,88
(626,5)	gef.	C 65,56	H 2,89	N 18,12

IR: Abb. 57

FIR: Abb. 60

UV/VIS (DMF) : λ_{max}[nm] = 705, 672, 630, 490, 335.

TG/DTA: vgl. 7.3.11

7.3.14 Phthalocyaninatomangan(III)-μ-acetato(phthalocyaninato)-mangan(II) $(PcMn)_2OAc$ (37)

PcMnOAc·OHAc wird in einem Simultan-Thermoanalysegerät mit einer Aufheizrate von 1°/min erwärmt. Nach zweiten Stufe wird der Aufheizvorgang unterbrochen (vergl. TG/DTA von 7.3.12).

$C_{66}H_{35}N_{16}O_2Mn$	ber.	C 66,39	H 2,95	N 18,76
(1194,0)	gef.	C 65,90	H 2,85	N 18,66

IR: Abb. 58

FIR: Abb. 60

TG/DTA: gef. 4,3%, ber. 4,3% (-1/2 OAc) 350-405°C, endotherm.

7.3.15 μ-Azido(phthalocyaninato)mangan(III) $[PcMnN_3]_n$ (25)

0,67 g (1 mmol) PcMnOAc·HOAc bzw. 0,60 g (1 mmol) PcMnCl und 0,26 g (4 mmol) Natriumazid werden in 20 ml Wasser suspendiert. Die Mischung wird 1 d bzw. 6 d auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 60° C getrocknet.

$C_{32}H_{16}N_{11}Mn$	ber.	C 63,05	H 2,64	N 25,27
(609,5)	gef.	C 63,44	H 2.91	N 25,87

IR: Abb. 61

FIR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 647, 574, 509, 434, 430, 349, 290, 284, 189, 151, 121.

TG/DTA: 1. Stufe gef. 6,7%, ber. 6,9%, 260-320°C, exotherm.

7.4 Synthesen zum Phthalocyaninatochrom-System

7.4.1 ß-Phthalocyaninatochrom(II) PcCr (26)[143]

Ein kontinuierlicher Extraktor[230] mit Glasfritte und Hahn wird 1 g (4,54 mmol) Chromhexacarbonyl und 20 ml Benzol aufgefüllt und mit einem Rückflußkühler versehen.

2,56 g Phthalonitril gelöst in 150 ml 1-Chlornaphthalin werden in dem Reaktionsgefäß vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Unter Rückfluß wird die benzolische von Lösung von Chromhexa-carbonyl so langsam zugetropft, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht unter 235° C sinkt. Unter diesen Bedingungen verdampft das Benzol sofort, kondensiert im Kühler und löst neues Chromhexacarbonyl. Wenn alles $Cr(CO)_6$ gelöst ist, wird noch weitere 30 min auf 250°C erhitzt (Gesamtzeit ca. 6 h). Nach dem Abkühlen wird abfiltriert und gründlich mit Benzol, danach mit wenig Aceton und zum Schluß mit Ether gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,07 g (42%) violette Kristalle, luftempfindlich.

$C_{32}H_{16}N_8Cr$	ber.	C 68,08	H 2,86	N 19,85
(564,5)	gef.	C 68,81	H 2,96	N 20,18

IR: Abb. 20

FIR: Abb. 33

UV/VIS: Tab. 8

MS: m/e (rel. Int.) = 564 (M^+, 10); 282 (M^{2+}, 2); 91 ($C_7H_7^+$, 100).

7.4.2 α-Phthalocyaninatochrom(II) α-PcCr

$PrCr(py)_2$ wird 3 h im Vakuum auf 210°C erhitzt. Es entsteht ein blaues, luftstabiles Pulver.

$C_{32}H_{16}N_8Cr$	ber.	C 68,08	H 2,86	N 19,85
(564,5)	gef.	C 66,38	H 2,57	N 18,89

IR: Abb. 19

FIR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 570, 506, 432, 325, 290, 154, 138, 120.

7.4.3 Bis(pyridin)phthalocyaninatochrom(II) $PcCr(py)_2$ (16b)

ß-PcCr wird 5 d bei Raumtemperatur in Pyridin gerührt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

$C_{42}H_{26}N_{10}Cr$	ber.	C 69,80	H 3,62	N 19,46
(643,6)	gef.	C 68,98	H 3,76	N 19,13

IR: Abb. 27

FIR: Abb. 33

TG/DTA: 1. Stufe, gef. 22,0%, ber. 21,9%, 180-260° C, endotherm.

UV/VIS: Tab. 8

7.4.4 Bis(piperidin)phthalocyaninatochrom(II) $PcCr(pip)_2$ (16c)

ß-PcCr wird 10 d bei Raumtemperatur in Piperidin gerührt und anschließend abfiltriert. Zum Entfernen des nichtkoordinierten Piperidins wird das Produkt 2 h im Vakuum auf 110°C erhitzt.

$C_{42}H_{38}N_{10}Cr$	ber.	C 68,65	H 5,21	N 19,06
(734,8)	gef.	C 67,91	H 5,17	N 18,63

IR: Abb. 28

FIR: Abb. 33

TG: Tab. 5

7.4.5 Bis(pyrazin)phthalocyaninatochrom(II) $PcCr(pyz)_2$ (16a)

2,4 g (30 mmol) Pyrazin und 0,56 g (1 mmol) ß-PcCr werden zusammen in einem Schlenkrohr auf 70-80°C erhitzt. Die Schmelze wird 5 d gerührt, abgekühlt und das überschüßige Pyrazin im Vakuum absublimiert. Das schwarze Pulver ist luftstabil.

$C_{40}H_{24}N_{12}Cr$	ber.	C 66,29	H 3,34	N 23,19
(724,7)	gef.	C 65,76	H 3,20	N 23,11

IR: Abb. 26

FIR: Abb. 33

TG/DTA: 1. Stufe, gef. 21,7%, ber. 22,1%, 170-250°C, endotherm.

7.4.6 Kalium[cyano(ethanol)(phthalocyaninato)chrom(II)]
K[PcCr(III)(EtOH)CN] (31)

0,57 g (1 mmol) ß-PcCr wird mit 0,16 g (2,5 mmol) KCN in 30 ml Ethanol suspendiert. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Umsetzung zum Produkt, das sich mit blauer Farbe in Ethanol löst. Nach 7 d Rühren bei Raumtemperatur hat sich das gesamte ß-PcCr gelöst. Der violette, metallisch glänzende Niederschlag wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt löst sich gut in Wasser (N_2-gesättigt)

mit blauer Farbe. An der Luft zersetzt es sich in sofort zu einem grünen Pulver.

Durch Verreiben unter Stickstoff mit Nujol konnte ein IR-Spektrum des Produktes aufgenommen werden.

IR: siehe Abb. 40

7.4.7 μ-Cyano(phthalocyaninato)chrom(II) $H[PcCrCN \cdot H_2O]_n$ (33)

Methode a:

Das Produkt aus Versuch 7.4.5 wird in 40 ml Wasser gelöst. Nach 3 d Erhitzen auf 70°C ist das Lösungsmittel wieder farblos und es hat sich ein dunkelblauer Niederschlag gebildet. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Methode b:

0,57 g (1 mmol) ß-PcCr 0,33 g (5 mmol) KCN und ca. 1 ml Ethanol werden in 20 ml Wasser suspendiert. Nach Zugabe von Ethanol beginnt zunächst die Bildung von K[PcCr(III)(EtOH)CN] (31) das sich im Wasser mit blauer Farbe löst. Nach 5 d erhitzen auf 70°C wird der blaue Niederschlag 33 abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$C_{33}H_{19}N_9OCr$	ber.	C 65,02	H 3,14	N 20,68
(609,6)	gef.	C 63,73	H 3,08	N 20,11

IR: Abb. 45

FIR (PE): $\tilde{\nu}[cm^{-1}]$ = 573, 505, 415, 505, 415, 352, 225, 210, 180, 158.

TG/DTA: 1. Stufe, gef. 2,4%, ber. 2,9% ($-H_2O$), 85-220°C, endotherm; 2. Stufe, gef. 4,2%, ber. 3,8% (-HCN), 220-290°C endo-

therm.

ESR: Breites Signal bei b = 2,0028

7.4.8 Natrium- und Kalium[dicyano(phthalocyaninato)-chrom(III)] M'[PcCr(CN)$_2$]·EtOH·2 H_2O [M' = Na (32a), und K (32b)]

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0,56 g (1 mmol) PcCr und 3 mmol Alkalicyanid werden in 40 ml Ethanol suspendiert. Diese Mischung wird 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Die gebildete Na-Verbindung befindet sich danach vollständig in Lösung und kann von eventuell unumgesetztem PcCr abgetrennt werden. Über die tiefblaue Lösung wird kurz trockene Luft geleitet und stehengelassen. Aus der jetzt blaugrünen Lösung fallen langsam dünne Nadeln aus. Nach 3 d wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,59 g (82%), dunkelgrüne Nadeln

Na[PcCr(CN)$_2$]·EtOH·2 H_2O

$C_{36}H_{26}N_{10}O_3NaCr$	ber.	C 59,92	H 3,63	N 19,41
(721,6)	gef.	C 59,94	H 3,46	N 19,37

IR: s. Abb. 41 und 42

FIR: $\tilde{\nu}$[cm^{-1}] = 641, 570, 508, 437, 407, 352, 285, 219, 145.

UV/VIS: Abb. 43

TG/DTA: 1. Stufe, gef. 10,9%, ber. 11,4% (-EtOH, -2 H_2O), 115-180°C, endotherm; 2. Stufe, gef. 2,8%, ber. 3,6%, 310-455°C.

ESR: Breites Signal bei g = 2,0028.

7.4.9 Dichloro(phthalocyaninato)chrom(III) $PcCrCl_2$

Die Darstellung erfolgte analog der Literaturvorschrift (vgl. 7.3.8)[157].

$C_{32}H_{16}N_8Cl_2Cr$	ber.	C 60,50	H 2,50	N 17,63	Cl 11,20
(635,5)	gef.	C 59,58	H 2,46	N 17,61	Cl 11,38

IR: Abb. 44

FIR: $\tilde{\nu}[cm^{-1}]$ = 643, 568, 506, 642, 365, 360, 332, 289, 237, 166, 150, 140, 119.

TG/DTA: Zwei Stufen, gef. 11,6%, ber. 11,2% (-2 Cl), 300-520°C; 1. Stufe gef. 3,6%, 320-420°C, 2. Stufe gef. 8,0%, 420-540°C, (Während der TG bildet sich wahrscheinlich teilweise ein ringchloriertes Zwischenprodukt ClPcCrCl, was dann zwei unterschiedlich große Abspaltungsstufen zur Folge hat. Dafür spricht auch ein MS-Signal des Zwischenproduktes mit m/e = 633 ($ClPcCrCl^+$)).

MS: m/e (rel. Int.) = 634 (5%, M^+); 599 (30%, M^+-Cl); 564 (100%, M^+-2 Cl); 317 (2%, M^{2+}).

ESR (polykristalline Probe): Intensives Signal bei g = 2,0028.

7.4.10 μ-Cyano(phthalocyaninato)chrom(III) $[PcCrCN]_n$ (20)

Methode a:

$K[PcCr(CN)_2]$ (32) oder $Na[PcCr(CN)_2]$ (32a) werden in einer Soxhletapparatur 3 d mit Wasser extrahiert.

Methode b:

0,57 g (1 mmol) Dichloro(phthalocyaninato)chrom(III) werden mit 20 mmol Alkalicyanid in 20 ml Wasser suspendiert. Die Mischung

wird 5 d unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten abgesaugt. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$[PcCrCN \cdot 1{,}5\ H_2O]_n$

$C_{33}H_{18}N_9O_{1,5}Cr$	ber.	C 64,18	H 3,10	N 20,41	O 3,89
(617,5)	gef.	C 64,59	H 2,90	N 20,31	O 3,77

IR: Abb. 46

FIR (PE): $\tilde{\nu}$[cm^{-1}] = 641, 570, 506, 432, 414, 393, 356, 337, 299, 289, 227, 211, 156, 127.

TG/DTA: 1. Stufe, gef. 4,7%, ber. 4,4% ($-H_2O$), 100-300°C, 2. Stufe, gef. 4,3%, ber. 4,2% (-CN) 300-470°C endotherm.

7.4.11 Dotierung von µ-Cyano(phthalocyaninato)chrom(III)

0,36 g (0,5 mmol) $Na[PcCr(CN)_2]$ und 0,32 g Iod (2,5 mmol) werden zusammen 3 d in einer Soxhletapparatur mit Wasser extrahiert. Anschließend wird im Vakuum 6-8 h getrocknet. Dabei wird gleichzeitig das überschüssige Iod absublimiert.

$C_{33}H_{16}N_9I_{1,1}Cr$	ber.	C 54,28	H 2,21	N 17,26	I 19,11
(730,1)	gef.	C 54,36	H 2,64	N 16,58	I 18,76

7.4.12 Acetato(phthalocyaninato)chrom(III) PcCrOAc·HOAc (34)

0,57 g (1 mmol) ß-Phthalocyaninatochrom(II) werden mit 10 mmol Essigsäure und 0,5 ml Acetanhydrid 2 d bei Raumtemperatur suspendiert. Der blaugrüne Niederschlag wird abfiltriert, gut mit Ether gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet.

PcCrOAc HOAc

$C_{32}H_{23}N_8O_4Cr$	ber.	C 63,25	H 3,39	N 16,39
(683,6)	gef.	C 62,86	H 3,77	N 16,43

IR: Abb. 59

FIR (PE) $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 648, 573, 503, 437, 362, 308, 261, 124.

UV/VIS (DMF) : λ_{max}[nm] = 679, 613, 345.

TG/DTA: 1. Stufe, gef. 8,9%, ber. 8,8% (-HOAc), 165-275°C, endotherm; 2. Stufe, gef. 8,3%, ber. 8,6% (-HOAc), 280-400°C endotherm.

7.4.13 μ-Azido(phthalocyaninato)chrom(III) $[PcCrN_3]_n$ (24)

0,68 g (1 mmol) Acetato(phthalocyaninato)chrom(III)·HOAc und 0,26 g (4 mmol) Natriumazid werden in 20 ml Wasser suspendiert. Die Mischung wird 2 d auf 100°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet.

$C_{32}H_{16}N_{11}Cr$	ber.	C 63,36	H 2,66	N 25,40
(606,5)	gef.	C 61,80	H 3,17	N 25,59

IR: Abb. 61

FIR (PE): $\tilde{\nu}$[cm^{-1}] = 645, 597, 574, 505, 458, 434, 423, 385, 362, 325, 301, 292, 261, 228, 217, 195, 180sh, 124.

TG/DTA: 1. Stufe, gef. 6,4%, ber. 6,9% ($-N_3$), 195-270°C, exotherm.

7.5 Gemischt-metallische Komplexe der Zusammensetzung $[Pc(M_1,M_2)CN]_n$ (M_1,M_2 = Cr,Mn (22) oder M_1,M_2 = Co,Mn (23)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

$Na[PcM_1(CN)_2]$ und $Na[PcM_2(CN)_2]$ werden jeweils getrennt in einer Stickstofffritte in Aceton gelöst (vgl. Abb. 48). Die beiden Lösungen werden nacheinander in eine skalierte Glasfritte getropft und vermischt. Durch die Skalierung lassen sich die verschiedenen Volumensverhältnisse der beiden Lösungen zueinander einstellen. Die Mischung wird langsam in 80-90°C heißes Wasser getropft. Wenn alles Aceton verdampft ist, wird der dunkelblau bis schwarze Niederschlag abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Petrolether (30-50) extrahiert.

Von allen beschriebenen Komplexen konnten zufriedenstellende C,H,N-Werte erhalten werden. Die Verhältnisse $M_1 : M_2$ sind in Tab. 16 und Tab. 17 aufgelistet.

$[Pc(Cr,Mn)CN]_n$ - Komplexe (22)

IR: vergl. Abb. 49

TG/DTA (22c): zwei Stufen gef. 7,9%, ber. 8,9% (-CN, $-1,5H_2O$); 1. Stufe, 90-290°C, endotherm; 2. Stufe 290-470°C, endotherm.

$[Pc(Co,Mn)CN]_n$ - Komplexe (23)

IR: vergl. Abb. 50

TG/DTA (23d): 1. Stufe, gef. 7,0%, ber. 7,2% ($-CN,-H_2O$), 100-350°C.

1) H.Naarmann, Angew.Makromol.Chem., 109/110, 295 (1982).

2) G.Wegner, Angew.Chem., 93, 352 (1981).

3) D.A.Seanor, Adv.Polym.Sci., 4, 317 (1965).

4) W.A.Little, Phys.Rev., A 134, 1416 (1964).

5) F.Gutmann, L.E.Lyons, Organic Semiconductors, Wiley, New York 1967.

6) R.B.Seymour (Hrsg.), Conductive Polymers, New York 1981.

7) C.Hamann, J.Klein, H.Burghardt, Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter, F.Viehweg, Braunschweig 1981.

8) J.S.Miller (Hrsg.), Extended Linear Chain Compounds, Vols. 1-3, Plenum Press, New York 1982.

9) M.Hanack, A.Datz, R.Fay, K.Fischer, U.Keppeler, J.Koch, J.Metz, M.Mezger, O.Schneider, H.-J.Schulze in: T.S.Skotheim (Hrsg.), Handbook on Conducting Polymers, Marcel Dekker, New York 1985.

10) T.J. Devreese, R.P. Evrard, V.E. Van Doren (Hrsg.), "Highly Conducting One-Dimensional Solids", Plenum Press, New York 1979.

11) H.Naarmann, Naturwiss., 56, 308 (1969).

12) E.B.Yagubskii, M.L.Khidekel, Russ.Chem.Rev., 41, 1011 (1972).

13) M.Härtel, G.Koßmehl, G.Manecke, W.Wille, D.Wöhrle, D.Zerner, Angew.Macromol.Chem. 29/30, 307 (1973).

14) A.F.Garito, A.J.Heeger, Acc.Chem.Res., 7, 232 (1974).

15) H.J.Keller, Umschau, 75, 543 (1975).

16) W.D.Metz, Science, 190, 450 (1975).

17) E.P.Goodings, Chem.Soc.Rev., 5, 95 (1976) und Endeavour, 34, 123 (1975).

18) J.S.Miller, A.J.Epstein, Prog.Inorg.Chem., 20, 1 (1976).

19) J.J.Andre, A.Bieber, F.Gaultier, Ann.Phys., 1, 145 (1976).

20) E.M.Engler, Chem.Techn., 4, 274 (1976).

21) H.Meier, Topics Current Chem., 61, 85 (1976).

22) R.C.Wheland, J.Am.Chem.Soc., 98, 3926 (1976).

23) J.H.Perlstein, Angew.Chem., 89, 534 (1977).

24) I.A.Misurkin, A.A.Ovchinnikov, Russ.Chem.Rev., 46, 967 (1977).

25) Z.G.Soos, J.Chem.Educ., 55, 546 (1978).

26) H.Block, Adv.Polym.Sci., 33, 93 (1979).

27) J.B.Torrance, Acc.Chem.Res., 12, 79 (1979).

28) G.Koßmehl, Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 83, 417 (1979).

29) M.M.Labes, P.Love, L.F.Nichols, Chem.Rev., 79, 1 (1979).

30) A.J.Epstein, J.S.Miller, Scient.Amer., 10, 52 (1979).

31) M.Hanack, Nachr.Chem.Tech., 28, 632 (1980).

32) K.J.Wynne, G.B.Street, Naval Res.Rev., 33, 38 (1981).

33) G.B.Street, T.C.Clarke, IBM J.Res.Develop., 25, 51 (1981).

34) G.Wegner, Angew.Makromol.Chem., 94, 105 (1981).

35) M.L.Khidekel, E.L.Zhilyaeva, Synth.Met., 4, 1 (1981).

36) K.Bechgaard, D.Jérome, Spektr.Wiss., 9, 38 (1982).

37) M.Hanack, G.Pawlowski, Naturwiss., 69, 266 (1982).

38) H.J.Mair, Kunststoffe, 73, 516 (1983).

39) S.Roth, K.Menke, Kunststoffe, 73, 520 (1983).

40) B.M.Hoffman, J.A.Ibers, Acc.Chem.Res., 16, 15 (1983).

41) G.Wedding, Phys.i.u.Zeit, 14, 98 (1983).

42) S.Roth, K.Menke, Naturwiss., 70, 550 (1983).

43) M.Hanack, Chimia, 37, 238 (1983).

44) K.Menke, Chem.i.u.Zeit, im Druck (1985).

45) R.N.Lyubovskaya, Russ.Chem.Rev., 52, 736 (1983).

46) H.G.Schuster (Hrsg.), One-Dimensional Conductors, Lecture Notes in Physics, 34, Springer, New York 1975.

47) H.J.Keller (Hrsg.), Chemistry and Physics of One Dimensional Metals, Plenum Press, New York 1977.

48) J.S.Miller, A.J.Epstein (Hrsg.), Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials, Ann.N.Y.Acad.Sci., 313, New York 1978.

49) W.E.Hatfield (Hrsg.), Molecular Metals, Plenum Press, New York 1979.

50) G.Adler (Hrsg.), Organic Solid State Chemistry, Mol.Cryst. Liq.Cryst., 50, 1979.

51) L.Alcacer (Hrsg.), The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids, D.Reidel Publ.Comp., Dordrecht 1980.

52) K.Carneiro (Hrsg.), Proceedings from the International Conference on Low Dimensional Synthetic Metals, Chem.Scripta, 17 (1981).

53) A.J.Epstein, E.M.Conwell (Hrsg.), Proceedings of the International Conference on Low Dimensional Conductors, Mol.Cryst.Liq.Cryst., Vols. 77,79,81,83,86 (1982).

54) Synthetic Metals, Elsevier Sequoia S.A., Lausanne 1979.

55) D.S.Acker W.R. Hertler, J.Am.Chem.Soc., 84, 3370 (1970).

56) L.R.Melby, R.J.Harder, W.R.Hertler, W.Mahler, R.E.Benson, W.E.Mochel, J.Am.Chem.Soc., 84, 3374 (1962).

57) L.R.Melby, Can.J.Chem., 43, 1448 (1965).

58) F.Wudl, D.Wobschall, E.Hufnagel, J.Am.Chem.Soc., 94, 670 (1972).

59) J.Ferraris, D.O.Cowan, V.V. Walatka,Jr., J.H. Perlstein, J.Am.Chem.Soc. , 95, 948 (1973).

60) L.B.Coleman, M.J.Cohen, D.J.Sandman, F.G.Yamagishi, A.F.Garito, A.J.Heeger, Solid State Commun., 12, 1125 (1973).

61) D.Jerome, A.Mazaud, M.Ribault, K.Bechgaard, J.Physique Lett., 41, L 95 (1980).

62) C.Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 4.Aufl., Oldenbourg, München 1976.

63) K.K.Kanazawa, F.A.Diaz, R.H.Geiss, W.D.Gill, J.F.Kwak, J.A.Logan, J.F.Rabolt, G.B.Street, J.Chem.Soc.,Chem.Commun., 1979, 854.

64) L.W.Shacklette; R.R.Chance, D.M.Ivory, G.G.Miller, R.H.Baughman, Synth,Met, 1, 307 (1979).

65) M.A.Beno, G.S.Blackman, J.M.Williams, K.Bechgaard, Inorg.Chem. 21, 3860 (1982).

66) C.J.Schramm, R.P.Scaringe, D.R.Stojakovic, B.M.Hoffman, J.A.Ibers, T.J.Marks, J.Am.Chem.Soc., 102, 6702 (1980).

67) Y.Iyechika, K.Yakushi, I.Ikemoto, H.Kuroda, Acta Cryst., B 38, 766 (1982).

68) C.W.Dirk, E.A.Mintz, K.F.Schoch, T.J.Marks, J.Macromol. Sci.-Chem., A 16, 275 (1981).

69) K.Krogmann, Angew.Chem., 81, 10 (1969).

70) M.M.Labes, P.Love, L.F.Nicols, Chem.Rev., 79, 1 (1979).

71) A.T.Wartanjan, Zh.Fiz.Kim., 22, 769 (1948).

72) D.D.Eley, Nature, 162, 819 (1948).

73) A.B.P.Lever, Adv.Inorg.Radiochem., 7, 27 (1965).

74) J. Assour, S.E.Harrison, J.Phys.Chem., 68, 872 (1974).

75) K. Wihksne, A.E.Newkirk, J.Chem.Phys., 34, 2184 (1961).

76) K.J.Beales, D.D.Eley, D.J.Hazeldine, T.F.Palmer in "Katalyse an Phthalocyaninen", H.Kropf und F.Steinbach (Hrsg.), G.Thieme Verlag, Stuttgart, 1972.

77) H.Yasunaga, K.Kojima, H.Yohda, K.Takeya, J.Phys.Soc.Jap., 37 1024 (1974).

78) G.Meyer, D.Wöhrle, Mat.Science VII, 265 (1981).

79) K.Ukei, Acta Cryst., 29, 2290 (1973).

80) A.Epstein, B.Wildi, J.Chem.Phys., 32, 324 (1960).

81) A.A.Berlin, A.J.Sherle, Inorg.Macromol.Rev., 1, 235 (1971).

82) D.Wöhrle, Adv.Polym.Sci., 10, 35 (1972).

83) J.A.Ibers, L.J.Pace, J.Martinsen, B.M.Hoffman, Struct. Bonding 50, 1 (1982).

84) D.Wöhrle, Adv.Polym.Sci., 50, 47 (1983).

85) H.Inoue, Y.Kida, E.Imoto, Bull.Chem.Soc.Jpn., 41, 684 (1968).

86) J.L.Petersen, C.J.Schramm, D.R.Stojakovic, B.M.Hoffman, T.J.Marks, J.Am.Chem.Soc., 99, 286 (1977).

87) R.Fay, Diplomarbeit, Tübingen, 1982.

88) C.J.Schramm, D.R.Stojakovic, B.M.Hoffman, T.J.Marks, Science, 200, 47 (1978).

89) C.W.Dirk, K.F.Schoch,Jr., T.Marks in loc.cit. 6, S.209.

90) J.Martinsen, R.L.Greene, S.M.Palmer, B.M.Hoffman, J.Am.Chem.Soc., 105, 677 (1983).

91) E.Canadell, S.Alvarez, Inorg.Chem.23, 573 (1984).

92) C.L.Honeybourne, J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1982, 744.

93) R.D.Joyner, M.E.Kenney, J.Am.Chem.Soc., 82, 5790 (1960).

94) J.E.Owen, M.E.Kenney, Inorg.Chem., 1, 334 (1962).

95) W.E.Kroenke, L.E.Sutton, R.D.Joyner, M.E.Kenney, Inorg. Chem., 2, 1064 (1963).

96) G.Meyer, D.Wöhrle, Makromol.Chem., 175, 174 (1974).

97) M.Hartmann, G.Meyer, D.Wöhrle, Macromol.Chem., 176, 1919 (1975).

98) R.Schoch, B.R.Kundalkar, T.J.Marks, J.Am.Chem.Soc., 101, 7071 (1979).

99) R.S..Nohr, P.M.Kuznesof, K.J.Wynne, M.E.Kenney, P.G. Siebenman, J.Am.Chem.Soc., 103, 4371 (1981).

100) P.M..Kuznesof, K.J.Wynne, M.E.Kenney, J.Chem.Soc.,Chem. Commun., 1980, 121.

101) J.P.Linsky, T.R.Paul, R.S.Nohr, M.E.Kenney, Inorg.Chem., 19, 3131 (1980).

102) P.M.Kuznesof, R.S.Nohr, K.J.Wynne, M.E.Kenney, J.Macromol. Sci.Chem., A 16, 299 (1981).

103) R.S.Nohr, K.J.Wynne, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1981, 1210.

104) C.W.Dirk, T.Inabe, K.F.Schoch, T.J.Marks, J.Am.Chem.Soc. , 105, 1539 (1983).

106) W.Hiller, J.Strähle, W.Kobel, M.Hanack, Z.Kristall., 159, 173 (1982).

107) A. Datz, Diplomarbeit, Tübingen, 1981.

108) W.Hiller, J.Strähle, A.Datz, M.Hanack, W.E.Hatfield, L.W.ter Haar, P.Gütlich, J.Am.Chem.Soc., 106, 329 (1984).

109) H.-J.Uth, D.Wöhrle, Bremer Briefe zur Chemie, 2, 5 (1978).

110) J.Metz, G.Pawlowski, M.Hanack, Z.Naturforsch., 38b, 378, (1983).

111) C.W.Dirk, J.W.Lyding, K.F.Schoch, C.R.Kannewurf, T.J. Marks, Org.Coat.Plast.Chem., 43, 646 (1980).

112) M.H.Whangbo, K.R.Stewart, Isr.J.Chem. 23, 133 (1983).

113) M.Hanack, F.F.Seelig, J.Strähle, Z.Naturforsch. 34a, 983 (1979).

114) F.F.Seelig, Z.Naturforsch., 34a, 986 (1979).

115) F.F.Seelig, Z.Naturforsch., 37a, 1158 (1982).

116) M.Hanack, K.Mitulla, G.Pawlowski, L.R.Subramanian, J.organomet.Chem., 204, 315 (1981).

117) M.Hanack, J.Metz, G.Pawlowski, Chem.Ber., 115, 2836 (1982).

118) F.F.Seelig, W.Koch, unveröffentlicht.

119) H.J.Schulze, M.Hanack, Private Miteilungen.

120) R.Taube, H.Drevs, Z.Anorg.Allg.Chem., 429, 5 (1977).

121) O.Schneider, M.Hanack, Angew.Chem.,92, 391 (1980).

122) D.B.Brown, K.Caneiro, P.Day, B.Hoffman, H.J.Keller, W.A.Little, J.M.Williams in loc.cit. 49 S. 527.

123) C.Creutz, H.Taube, J.Am.Chem.Soc., 91, 3988 (1969).

124) B.N.Diel, T.Inabe, N.K.Jaggi, J.W.Lyding, O.Schneider, M.Hanack, C.R.Kannewurf, T.J.Marks, L.H.Schwartz, J.Am.Chem.Soc., 106, 3207 (1984).

125) O.Schneider, M.Hanack, Angew.Chem., 95, 804 (1983).

126) J.Metz, Dissertation, Tübingen 1981.

127) J.Metz, M.Hanack, J.Am.Chem.Soc.,105, 828 (1983).

128) O.Schneider, M.Hanack, Z.Naturforsch., 39b, 265 (1984).

129) X.Münz, Diplomarbeit, Tübingen 1984.

130) C.Hedtmann-Rein, Veröffentlichung in Vorbereitung.

131) K.Kasuga, M.Tsutsui, Coord.Chem.Rev., 32, 67 (1980).

132) R.P.Linstead, J.Chem.Soc., 1934, 1016.

133) G.T.Byrne, R.P.Linstead, A.R.Lowe, J.Chem.Soc., 1934, 1014.

134) R.P.Linstead, A.R.Lowe, J.Chem.Soc., 1934, 1022.

135) C.E.Dent, R.P.Linstead, J.Chem.Soc., 1934, 1027.

136) R.P.Linstead, A.R.Lowe, J.Chem.Soc., 1934, 1031.

137) R.P.Linstead, P.A.Barrett, C.E.Dent, J.Chem.Soc., 1936, 1719.

138) R.P.Linstead, J.M.Robertson, J.Chem.Soc., 1936, 1736.

139) R.P.Linstead, Ber., 72, 93 (1939).

140) F.H.Moser, A.L.Thomas, Phthalocyanine Compounds, Reinhold Publishing Corp., New York 1963.

141) G.Booth, Phthalocyanines in: K.Venkatamara (Hrsg.), Chemistry of Synthetic Dyes, Vol.5, Academic Press, New York 1971.

142) R.Sappok, Phthalocyanine, in: Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 4.Aufl., Bd. 18, Seite 501, Verlag Chemie, Weinheim 1979.

143) E.G.Meloni, L.R.Ocone, B.P.Block, Inorg.Chem., 6, 424 (1967).

144) F.Baumann, B.Bienert, G.Rösch, H.Vollmann, W.Wolf, Angew. Chem., 68, 133 (1956).

145) J.M.Robertson, R.P.Linstead, C.E.Dent, Nature, 135, 506 (1935).

146) J.M.Robertson, R.P.Linstead, J.Chem.Soc., 1936, 1195.

147) J.M.Robertson, I.Woodward, J.Chem.Soc., 1937, 219.

148) J.M.Robertson, I.Woodward, J.Chem.Soc., 1940, 36.

149) F.H.Moser, A.L.Thomas, J.Chem.Ed., 41 245 (1964).

150) R.Mason, G.A.Williams, P.E.Fielding, J.Chem.Soc., Dalton, 1979, 676.

151) M.K.Friedel, B.F.Hoskins, R.L.Martin, S.A.Mason, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1970, 400.

152) M.S.Fischer, D.H.Templeton, A.Zalkin, M.Calvin, J.Am.Chem.Soc., 93, 2622 (1971).

153) T.Kobayashi, F.Kurokawa, T.Ushida, A.U.Yeda, E.Suito, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1631 (1971).

154) J.R.Mooney, C.K.Choy, K.Knox, M.Kenney, J.Am.Chem.Soc., 97, 3033 (1975).

155) L.J.Boucher, in G.A.Melson (Hrsg.), Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press., New York 1979.

156) C.Ercolani, C.Neri, P.Porta, Inorg.Chim.Acta, 1967, 415.

157) J.F.Myers, G.W.R.Canham, A.B.P.Lever, Inorg.Chem., 14, 461 (1975).

158) J.Manassen, A.Barilan, J.Calal., 17, 86 (1970).

159) A.Wolberg, J. Manassen, J.Am.Chem.Soc., 92, 2982 (1970).

160) A.B.P.Lever, J.P.Wilshire, Can.J.Chem., 54, 2514 (1976).

161) A.B.P.Lever, S.R.Pickens, P.C.Minor, S.Licoccia, B.S.Ramaswamy, K.Magnell, J.Am.Chem.Soc., 103, 6800 (1981).

162) J.F.Kirner, W.Dow, W.R.Scheidt, Inorg.Chem., 15, 1685 (1970).

163) B.N.Figgis, R.Mason, G.A.Williams, Acta Cryst. 36, 2970.

164) H.Senff, W.Klemm, J.prakt.Chem., 154, 73 (1939).

165) Barraclough, R.L.Martin, S.Mitra, J.Chem.Phys., 53, 1638 (1970).

166) H.Miyoshi, H.Ohya-Nishiguchu, Y.Deguchi, Bull.Chem.Soc.Jpn., 46, 2724 (1973).

167) H.Miyoshi, Bull.Chem.Soc.Jpn., 47, 561 (1974).

168) C.G.Barraclough, A.K.Gregson, S.Mitra, J.Chem.Phys. , 60 (1974).

169) S.Mitra, A.K.Gregson, W.E.Hatfield, R.R.Weller, Inorg.Chem., 22, 1729 (1983).

170) R.Taube, Z.Chem., 6, 8, (1966).

171) R.Taube, Pure Appl.Chem., 38, 427 (1974).

189) J.Zarembowitch, L.Sebagh, J.Inorg.Nucl.Chem., 35, 4133 (1973).

190) J.Zarembowitch, L. Bobobza-Sebagh, Spectrochim.Acta, 32, 605 (1976).

191) T.Kobayashi, Spectrochim.Acta, 26A, 1313 (1970).

192) L.Corrsin, B.J.Fax, R.C.Lord, J.Chem.Phys., 21, 1170 (1953).

193) B.W.Dale, Trans.Faraday Soc., 65, 331 (1969).

194) G.V.Quedrago, C.More, Y.Richard, D.Benlian, Inorg.Chem., 20, 4387 (1981).

195) M.J.Stillman, M.J.Thomson, J.C.S.Faraday Trans.II, 70, 790 (1974).

196) B.M.Chadwick, A.G.Sharpe, Adv.Inorg.Chem.Radiochem., 8, 94 (1966).

197) B.R.Stults, R.S.Marianelli, V.W.Day, Inorg.Chem. 14, 722 (1975).

198) B.R.Stults, O.R.Day, R.S.Marianelli, V.W.Day, Inorg.Chem., 18, 1847 (1979).

199) M.F.A.El-Sayed, R.K.Sheline, J.Inorg.Nucl.Chem., 6, 187 (1958).

200) L.H.Jones , Inorg.Chem., 2, 777 (1963).

201) V.Caglioti, G.Sartori, M.Scrocco, J.Inorg.Nucl.Chem., 8, 87 (1958).

202) D.A.Dows, A.Haim, W.K.Wilmarth, J.Inorg.Nucl.Chem., 21, 33 (1961).

203) Die diamagnetische Korrektur von PcMn wurde der Literatur entnommen: A.B.P.Lever, J.Chem.Soc., 1961, 1821.
Die Beiträge des axialen Liganden wurden nach der Inkrementmethode nach Haberditzel (Hrsg.) "Magnetochemie",

172) A.M.Schaffer, M.Gouterman, E.R. Davidson, Theoret.Chim.Acta,30, 9 (1973).

173) J.A.Elvidge, A.B.P.Lever, J.Chem.Soc., 1961, 1257.

174) A.Yamamoto, L.K.Phillips, M.Calvin, Inorg.Chem., 7 (1968).

175) J.A.Elvidge, A.B.P.Lever, Proc.Chem.Soc., 1959, 123.

176) C.Ercolani, Ric.Sci., 36, 975 (1966).

177) K.H.Nill, F.Wasgestian, A.Pfeil, Inorg.Chem., 18, 546, (1979).

178) H.A.Rutter, J.D.McQueen, J.Inorg.Nucl.Chem., 12, 362 (1960).

179) G.Engelsma, A.Yamamoto, E.Markham, M.Calvin, J.Phys.Chem., 66, 2517 (1962).

180) H.Vogt, A.Zalkin, D.H.Templeton, Inorg.Chem., 6, 1725 (1967).

181) W.Kobel, Dissertation, Tübingen 1983.

182) O.Schneider, Dissertation, Tübingen 1983.

183) F.Cariati, F.Morazzoni, M.Zocchi, J.Chem.Soc.Dalton, 1978, 1018.

184) F.X.Sauvage, M.G.DeBaker, Spectrochim.Acta, 38 A, 281 (1982).

185) L.Corrsin, B.J.Fax, R.C.Lord, J.Chem.Phys., 21, 1170 (1953).

186) J.Metz, O.Schneider, M.Hanack, Spectrochim.Acta 38A, 1265 (1982).

187) M.Goldstein, W.D.Unsworth, Spectrochim.Acta 27 A, 1055 (1971).

188) S.A.Adeyemi, E.C. Johnson, F.J.Miller, T.S.Meyer, Inorg. Chem., 12, 2371 (1973).

Berlin, Akademie Verlag; Oxford Pergamon Press; Braunschweig: Viehweg; 1968.

204) S.F.A.Kettle "Koordinationsverbindungen", Verlag Chemie Weinheim, 1972.

205) W.R.Scheidt, Y.J.Lee, W.Luangdilok, K.J.Haller, K.Anzai, K.Hatano, Inorg.Chem., 22, 1516 (1983).

206) D.R.Neves, J.C.Dabroviak, Inorg.Chem., 15, 129 (1976).

207) A.N.Sidorov, A.N.Terenin, Opt.Spektrosk., 11, 325 (1961).

208) D.Attanasio, I.Collamati, E.Cervone, Inorg.Chem., 22, 3281 (1983).

209) K.Nakamoto, in "Infrared and Raman Spektra of Inorganic and Coordination Compounds".

210) a) H.Siebert, R.Macht, Z.anorg.allg.Chem., 503, 95 (1983).
b) W. Kaltz, Dissertation, Kiel 1984.

211) M. Schwartz, W.E.Hatfield, M.D.Joesten, M.Hanack, A.Datz, Publikation in Vorbereitung.

212) Die Umsetzungen zu den gemischt-metallischen Co,Mn-Verbindungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. J.Metz durchgeführt.

213) M.J. Bermejo, S.Alvarez, Inorg.Chim.Acta, 82, L 23-L 26 (1984).

214) Diese Analysen wurden vom mikroanalytischen Labor Pascher, Bonn, durchgeführt.

215) R.J.H.Clark, C.S.Williams, Spectrochim.Acta, 22, 1081 (1966).

216) K.Sakata, H.Nakamura, M.Hashimoto, Inorg.Chim.Acta, 83 L 67 (1984).

217) H.Ogoshi, E. Watanabe, Z.Yoshida, J.Kincaid, K.Nakamoto, J.Am.Chem.Soc., 95, 2845 (1973).

218) J.W.Buchler, C.Dreher, Z.Naturforsch., 39b, 222 (1984).

219) J.T.Groves, T.Takahashi, W.M.Butler., Inorg.Chem., 22, 879 (1983).

220) T.A.Stephenson, G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem., 29, 2122 (1967).

221) J.E.Davies, B.M.Gatehouse, K.S.Murray, J.Chem.Soc.Dalton, 1973, 2523.

222) V.W.Day, B.R.Stults, E.L.Tasset, R.S.Marianelli, L.J.Boucher, Inorg.Chem., 11, 505 (1975).

223) D.Wöhrle, G.Kossmehl, G.Manecke, Makromol.Chem., 154, 111 (1972).

224) L.J.van der Pauw, Philips Techn.Rundschau, 20, 230 (1958).

225) D.Babel, D.Greifeneder, Chem.Ing.Techn., 39, 812 (1967).

226) W.Schöniger, Microchim.Acta, 1955, 128; 1956, 869.

227) B.T.Leipert, Microchem.Pregl.Festschrift, 1929, 266.

228) H.Wagner, Microchim.Acta, 1957, 19.

229) Die Meßzelle wurde von W.Kobel und O.Schneider entwickelt und gebaut. Nähere Angaben dazu finden sich in loc.cit. 181 und 182.

230) J.A.Riddick, W.B.Bunger, "Organic Solvents", 3.Aufl., Wiley Interscience, New York, 1977.

230) L.C.Craig and D.Craig, "Technique of Organic Chemistry", Vol.VII, A.Weissenberger,Ed.,Interscience Publishers, New York, 1950, S.238.

Lebenslauf

Armin Rudolf Datz, geboren am 1. Oktober 1953 in Sigmaringen, Sohn des Kaufmanns Hermann Datz und seiner Ehefrau Franziska, geb. Waldraff.

1960 - 1964	Grundschule in Hettingen
1964 - 1969	Progymnasium in Gammertingen
1969 - 1972	Staatliches Gymnasium in Sigmaringen
Juni 1972	Abitur
1972 - 1973	Wehrdienst
ab Okt. 1973	Studium der Chemie an der Universität Tübingen
Dezember 1980	Diplom Diplomarbeit bei Prof. Dr. M. Hanack mit dem Thema: Versuche zur Darstellung polymerer Eisenhemiporphyrazine.
Okt. 1981 - Febr. 1985	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität, Tübingen
Febr. 1982	Eheschließung mit Birgit Schnell aus Gammertingen
Juli 1982	Geburt unseres Sohnes Matthias
Mai 1984	Geburt unserer Tochter Susanne

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Bayer, Gauglitz, Gönnenwein, Häfelinger, Hagenmaier, Hanack, Hoffmann, Jung, Kemmler-Sack, Krug, Kunze, Lindner, Lorenz, Mauser, E. Müller, Oberhammer, Oelkrug, Pauschmann, Pausewang, Rüdorff, Rundel, Seelig, Stegmann, Strähle, Suhr, Voelter, Zeil.

ifo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/6 43 21